ZUR KENNTNIS DER STICKOXYD- UND KOHLENOXYDVERBINDUNGEN VON EISEN- UND KUPFERSALZEN.

INAUGURAL-DISSERTATION

VERFASST UND DER

HOHEN PHILOSOPHISCHEN FAKULTÄT

DER

KGL. BAYER. JULIUS-MAXIMILIANS-UNIVERSITÄT WÜRZBURG

ZUR

ERLANGUNG DER DOKTORWÜRDE

VORGELEGT AM 24. Juli 1912

VON

ERNEST WYNDHAM MERRY

AUS

WELLINGTON (ENGLAND).

ACAD. LUGDUNAT. BIBL.

WÜRZBURG
BUCHDRUCKEREI FRANZ STAUDENRAUS
1913.

Referent:

Geh. Regierungsrat Prof. Dr. Eduard Buchner.

Meinen lieben Eltern

in Dankbarkeit gewidmet.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41549801_0083

Nachstehende Arbeit wurde im chemischen Institut der Kgl. Universität von April 1911 bis Juli 1912 auf Veranlassung und unter Leitung von

Herrn Prof. Dr. W. Manchot

ausgeführt.

Diesem meinem sehr verehrten Lehrer gestatte ich mir auch an dieser Stelle meinen aufrichtigsten Dank für seine Anregungen und Unterstützungen auszusprechen.

Inhalts-Verzeichnis.

Allgemeiner Teil 3
Einleitung 3
Aufstellung des Themas 5
Kurze Wiedergabe der Resultate 5

Experimenteller Teil 15
Versuche mit Bromwasserstoffsäure . . . 16
Tabellen dieser Versuche 18
Kurve hierzu 19
Darstellung fester Ferrostickoxydverbindungen 20
Versuche mit Ätzkali 22
Zusammenstellung hierzu 24
Versuche mit Ammoniak 27
„ „ Natriumsulfat 27
„ „ Natriumkarbonat 27
„ „ Kaliumchromat 28
„ „ organischen Säuren 28
„ „ Ammoniumoxalat 29
„ „ Ammoniumphosphat 28
„ „ Natriumarsenat 32
„ „ Borax 33
„ „ Ferrocyankalium 34
„ „ Natriumarsenit 35
Versuche mit Kupferbromid 37
Tabelle hierzu 39
Weitere Versuche mit Cuprisalzen 40
Überführungsversuche 45
Mit Cupriverbindungen 45
Mit Ferroverbindungen 47
Zusammenfassung der Versuche 50

Versuche mit Ferropentacyanmonammin . . 51
Darstellung der Substanz 51
Einwirkung von Kohlenoxyd 72
Tabelle hierzu 56
Versuche mit Stickoxyd 62
Zusammenstellung hierzu 64
Versuche mit Cyan 70
Anwendung des Ferropentacyanmonammins zur Kohlenoxydbestimmung 71
Versuche mit Sauerstoff 72

Allgemeiner Teil.

Die Erscheinung, dass Ferrosalze durch Stickoxyd braun gefärbt werden, ist schon seit mehr als hundert Jahren bekannt; auch die Anwendung dieser Reaktion zum Nachweis der Salpetersäure wurde schon in den dreissiger Jahren des vorigen Jahrhunderts von Desbassins[1]) angegeben. Obgleich sie nun seitdem von andern Chemikern ungezählte Male für diesen Zweck benutzt worden ist, wusste man bis vor kurzem über die Natur dieser Reaktion noch sehr wenig. Man wusste nicht einmal, ob es sich dabei bloss um eine gefärbte physikalische Lösung des Stickoxydes oder ob es sich um eine chemische Verbindung handelt. Über die Zusammensetzung der entstehenden Verbindungen war bis vor wenigen Jahren gar nichts bekannt. Erst 1906 haben Manchot und Zechentmayer[2]) festgestellt, dass die Entstehung der braunen Lösungen wirklich auf chemische Verbindungen zurückzuführen ist und dass in diesen braunen Verbindungen auf 1 Atom Eisen 1 Molekül Stickoxyd gebunden ist. Bei einer Fortsetzung dieser Versuche haben dann Manchot[3]) und Huttner eine Reihe weiterer Tatsachen ermittelt. Insbesondere haben sie unter anderem die Bedeutung des Lösungs-

[1]) Lettres à l'Acad. d. Sciences 27. Avril 1835.
[2]) Lieb. Annal. **350**, 368.
[3]) Lieb. Annal. **372**, 153.

mittels für die Natur der entstehenden Verbindung festgestellt und krystallisierte Ferrostickoxydverbindungen gewonnen.

Diese Bindung des Stickoxydes durch Eisensalze bietet noch nach einer anderen Richtung hin Interesse, nämlich hinsichtlich der Analogie, welche zwischen dem Bindungsvermögen der Eisensalze für Stickoxyd und dem Gasbindungsvermögen des Blutfarbstoffes besteht, insofern es sich in beiden Fällen um eisenhaltige Substanzen handelt, welche in umkehrbarer Reaktion

$$FeSO_4 + NO \rightleftarrows FeSO_4 . NO$$

Gase, d. h. in erster Linie Stickoxyd, binden. Gerade bezüglich dieser Analogie besteht in einem Punkt eine auffallende Lücke. Während nämlich bei dem eisenhaltigen Blutfarbstoff neben der Fähigkeit, Sauerstoff und Stickoxyd zu binden, die Fähigkeit, Kohlenoxyd anzulagern, zu seinen am meisten charakteristischen Eigenschaften gehört, ist eigentümlicherweise über Eisensalze von einem Gasbindungsvermögen dieser Art nichts bekannt.

Es erscheint daher die Frage von erheblichem Interesse, ob sich nicht Eisensalze auffinden lassen, welche die Fähigkeit besitzen, Kohlenoxyd zu binden.

Auf Veranlassung des Herrn Professor Manchot habe ich es unternommen, einen Beitrag zur Kenntnis der im Vorstehenden skizzierten Probleme zu liefern, indem ich die bereits vorliegenden Untersuchungen über die Stickoxydverbindungen von Eisen- und Kupfersalzen weiter fortsetzte und andererseits den speziellen Fall eines Eisensalzes nämlich des Ferropentacyanmonammines studierte, welches die Fähigheit besitzt Kohlenoxyd neben Stickoxyd und Sauerstoff zu binden.

Wie schon oben bemerkt, haben Manchot und Huttner[1]) festgestellt, dass man durch Anwendung nichtwässriger Lösungsmittel wie Alkohol, Aceton, Benzoësäureäthylester u. a. die Dissociation der Ferrostickoxydverbindung erheblich zurückdrängen kann, so daß man schon bei einer Atmosphäre Partialdruck 1 Molekül Stickoxyd pro Atom Eisen anzulagern vermag. Aber auch in wässerigen Lösungen lässt sich eine solche Zurückdrängung der Dissociation durch gewisse Zusätze erreichen, z. B. durch Salzsäure und durch Schwefelsäure. Ich habe den Einfluss der Bromwasserstoffsäure auf die Dissociation des Ferrosalzes studiert. Für eine wässerige Lösung von Ferroammonsulfat liegt das Gleichgewicht

$$FeSO_4 + NO \rightleftarrows FeSO_4 . NO$$

dass bei 0° C und 1 Atmosphäre Partialdruck 17,45 Liter Stickoxyd gebunden sind, d. h. es sind nur 77,9% des Eisensalzes in Form der Stickoxydverbindung vorhanden. Setzt man nun Bromwasserstoff der Lösung zu, so wirkt dieser zunächst aussalzend und es wird noch weniger Stickoxyd gebunden, denn durch die aussalzende Wirkung des Bromwasserstoffes wird die Lösbarkeit des Stickoxydes in der Flüssigkeit vermindert und infolgedessen das Gleichgewicht nach links verschoben. Diese aussalzende Wirkung ist sehr viel grösser wie bei Schwefelsäure und Salzsäure. Es geht nämlich die Bindung bis auf 10,06 Liter pro Atom Eisen bei 2,11 Molekülen Bromwasserstoff pro Liter Lösungsmittel herunter (vergleiche die Kurve), d. h. es ist also weniger als die Hälfte des Eisens noch mit Stickoxyd verbunden. Dementsprechend nimmt bei weiterer Vermehrung des Bromwasser-

[1]) Lieb. Annal. **372**, 164.

stoffes die Stickoxydbindung auch erheblich langsamer wieder zu und erreicht auch den Grenzwert von 22,4 Litern erst bei höherer Konzentration des Halogenwasserstoffes wie im Fall der Salzsäure. Dieser Grenzwert ist der gleiche wie bei der Anwendung von Salzsäure; es wird auch hier 1 Molekül Stickoxyd auf 1 Atom Eisen gebunden. Die Farbe dieser Lösung ist braungrün, während die der salzsäurehaltigen Lösung grün und die der schwefelsäurehaltigen rot ist.

Weiter habe ich mich mit der Frage der Gewinnung von Stickoxydverbindungen im festen Zustand beschäftigt. Manchot und Huttner[1]) haben eine rote und eine braune krystallisierte Verbindung dargestellt, welche letztere ein halbes Molekül Stickoxyd pro Atom Eisen enthält. Ich habe deshalb versucht, feste Verbindungen der braunen Reihe zu erhalten, welche, wie die in den braunen wässrigen Lösungen befindlichen, 1 Molekül Stickoxyd pro Atom Eisen enthalten. Hierbei entsteht eine Schwierigkeit aus der schon oben erwähnten Tatsache, dass verdünnte wässrige Lösungen unter 1 Atmosphäre Partialdruck nur 80% des vorhandenen Eisens in Form der Stickoxydverbindung enthalten. Ich habe daher alkoholische Lösungen von Eisenchlorür benutzt, in welchen das Gleichgewicht

$$FeCl_2 + NO \rightleftarrows FeCl_2 . NO$$

zu 100%, im Gegensatz zu den wässrigen Lösungen, nach rechts verschoben ist und diese mit den fällenden Agentien zusammengebracht. Schon früher ist beobachtet worden, dass durch Zusatz mancher Salze wie Natriumphosphat, Ferrocyankalium, Natriumcar-

[1]) Lieb. Annal. **372**, 154.

bonat, Kalilauge, dunkle, stickoxydhaltige Niederschläge entstehen, welche von den Fällungen der Ferro- und Ferrisalze verschieden sind. Bei den Versuchen mit Ätzkali gelang es mir nur in einem Falle einen sehr dunklen und viel Stickoxyd enthaltenden Niederschlag zu erzielen, indem also wahrscheinlich die Substanz

$$Fe\begin{cases} NO \\ OH \\ OH \end{cases}$$

entsteht; sonst erfolgte Oxydation durch das Stickoxyd. Noch rascher trat dieses mit Ammoniak ein, ebenso mit Natriumcarbonat. Durch Zusatz organischer Säuren oder ihrer Salze konnte ich ebenfalls keine schwerlöslichen Ferrostickoxydverbindungen erhalten. Nicht einmal mit Oxalsäure oder Oxalaten, während doch das Ferrooxalat durch seine ausserordentliche Schwerlöslichkeit charakterisiert ist. Durch die Löslichkeit des Oxalats unterscheiden sich die Ferrostickoxydverbindungen erheblich von den Ferroverbindungen. Dagegen konnte ich durch Zusatz von Ammoniumphosphat ein dunkelgefärbtes Ferrostickoxydphosphat erhalten, welches krystallisiert war und bei der Zersetzung nahezu (pro Atom Eisen) die entsprechende Menge Stickoxyd (1 Molekül) lieferte. Diese Verbindung wurde auch durch Behandeln von gefälltem Ferrophosphat mit Stickoxyd erhalten. Diese Fällung kann als eine für diesen Typus von Verbindungen besonders charakteristische bezeichnet werden, denn Ferrophosphat ist weiss; auch Ferriphosphat ist fast farblos oder doch nur schwach gelblich gefärbt. Man bekommt daher in diesem Falle aus einem weissen Ferrophosphat ein dunkles Ferrostickoxydphosphat, welches dann durch Oxydation z. B. mit Luft wieder fast farblos wird. Es lassen sich hier die Erscheinungen auch qualitatativ sehr gut verfolgen. Ich

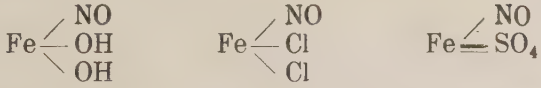
machte ferner noch Versuche mit Natriumarsenat, Borax, Ferrocyankalium, Natriumarsenit. Es waren in allen diesen Fällen die Erscheinungen viel weniger gut charakterisierbar.

Zu dem Verhalten der Ferrosalze gegen Stickoxyd besteht, wie schon Desbassins[1]) beobachtete, eine Analogie im Verhalten der Cuprisalze. Nach den von Manchot und Huttner[2]) ausgeführten Versuchen nehmen Cuprisulfat und Cuprichlorid ein Molekül Stickstoff pro Atom Kupfer auf. Es zeigte sich hierbei jedoch, dass diese Verbindungen gegen Wasser ausserordentlich empfindlich sind und es blieb daher im Falle des Cuprichlorids die Menge des gebundenen Stickoxydes noch ein wenig unter dem für ein Molekül erforderlichen. Es besteht hier eine kleine Schwierigkeit darin, dass Cuprichlorid mit Krystallwasser krystallisiert, das wasserfreie Cuprichlorid aber kaum von Cuprochlorid frei zu erhalten ist. Der Krystallwassergehalt des Cuprichlorids wirkt aber bereits merklich zersetzend auf die Stickoxydverbindung ein. Günstiger sind die Verhältnisse bei Cupribromid, dessen Verhalten gegen Stickoxyd ich untersucht habe, um zugleich weiteres Material zur Beurteilung der Frage zu gewinnen, ob es sich bei der Stickoxydbindung durch Cuprisalze um eine allgemeine Eigenschaft derselben handelt. In der Tat lässt sich in einer alkoholischen Lösung von Cupribromid ein ganzes Molekül an das Cuprisalz anlagern. Aber auch hier nur dann, wenn man einen absolut wasserfreien über Natrium destillierten Alkohol zur Anwendung bringt und auch sonst jede Spur von Feuchtigkeit soweit irgend möglich ausschliesst.

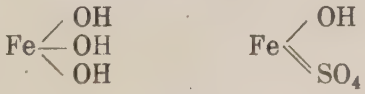
[1]) Journ. chim. medicale (2) **1**, 505 (1835).
[2]) Lieb. Annal. **375**, 308.

Andernfalls wird immer weniger als ein ganzes Molekül Stickoxyd gebunden. Wie bei dem Chlorid und Sulfat erweist sich auch hier der Betrag von einem Molekül Stickoxyd pro Atom Kupfer als Grenzwert der Stickoxydbindung, welcher sich auf keine Weise mehr überschreiten lässt. Bei Cuprinitrat, Cuprifluorid und einer Reihe organischer Cuprisalze konnte ich keine Bindung des Stickoxydes beobachten, was sich allerdings zum Teil aus der Unlöslichkeit dieser Verbindungen in Alkohol erklärt.

Bezüglich der Konstitution der Verbindungen des Stickoxydes mit Ferro- und Cuprisalzen hat Manchot[1]) bereits die Vermutung ausgesprochen, dass die braunen Ferrostickoxydverbindungen von den roten und grünen konstitutionell verschieden sind. Nach ihm enthalten die braunen Verbindungen höchst wahrscheinlich dreiwertiges Eisen



und bilden in den Lösungen vielleicht das Ion (FeNO); sie sind also gewissermassen als Analoga des Ferrihydrooxydes und der basischen Ferrisalze



zu betrachten, wofür auch die braune Farbe spricht. Es erschien möglich, einen experimentellen Beweis hierfür zu erbringen durch Untersuchung der Überführungserscheinungen; da es sich in allen Fällen um stark gefärbte Substanzen handelt, muss erkennbar sein, ob die gefärbte Lösung zur Kathode oder zur

[1]) Lieb. Annal. **372**, 174.

Anode wandert, dem entsprechend, ob Eisen und Stickoxyd zusammen ein komplexes Kation oder Anion bilden. Die Untersuchung ergab nun mit Sicherheit, dass in den wässrigen Lösungen der Stickoxydverbindungen von Ferrosulfat und Ferrochlorid das Stickoxyd mit dem Eisen zur Kathode wandert, während im Gegensatz dazu in der roten Lösung von Ferrosulfatstickoxyd in konzentrierter Schwefelsäure ein komplexes zur Anode wanderndes Anion vorliegt. Auch in der grünen Lösung von Ferrochloridstickoxyd in Alkohol liegt ein Anion vor, während bezüglich der grünen stark salzsäurehaltigen Flüssigkeiten das Ergebnis zweifelhaft blieb. Es bestätigte sich also in einwandfreier Weise als richtig, dass den verschieden gefärbten Stickoxydverbindungen auch eine verschiedene Konstitution entspricht.

Bei den Stickoxydverbindungen von Cuprisalzen konnte ich mit dem Chlorid und Bromid kein bestimmtes Resultat erhalten, weil die Lösungen zu zersetzlich sind. Dagegen liess sich der Versuch bei der Stickoxydverbindung des Cuprisulfats ebenso gut ausführen, wie bei der Stickoxydverbindung des Ferrosulfats. Das Resultat war jedoch eigentümlicher Weise ein ganz anderes. Die Lösung verhielt sich ganz indifferent gegen den elektrischen Strom. Sie wanderte weder zur positiven noch zur negativen Elektrode. Man darf hieraus schliessen, dass die Stickoxydverbindung in diesem Falle überhaupt kein kupfer- und stickoxydhaltiges Ion enthält, sondern, dass es sich um ein molekulares Anlagerungsprodukt von Stickoxyd an Cuprisulfat handelt.

Bei den folgenden Versuchen handelt es sich, wie schon oben kurz auseinander gesetzt ist, um die Frage, ob das eigentümliche Gasbindungsvermögen, wie es

die Ferrosalze gegenüber dem Stickoxyd betätigen, auf dieses Gas (Stickoxyd) selbst beschränkt ist; mit anderen Worten, um die Frage, ob nicht auch andere Gase, namentlich Kohlenoxyd, von Ferrosalzen angelagert werden können. Bei den Bemühungen, solche kohlenoxydbindende Systeme mit Hilfe des Eisens herzustellen, wurde eine Substanz aufgefunden, welche die Fähigkeit besitzt, sowohl Kohlenoxyd wie Stickoxyd zu binden. Es ist dies das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium, welches von Hofmann (Zeit. für Anorg. Chem. **10**, 264) schon 1895 beschrieben worden ist und nach ihm die Zusammensetzung $Na_3 Fe(CN)_5 . NH_3 + 6 H_2O$ hat. Löst man dieses Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium in Wasser, so nimmt es langsam und unvollständig in konzentrierteren, ziemlich rasch und vollständig jedoch in sehr verdünnten Lösungen, (vergleiche unten) Kohlenoxyd bei Zimmertemperatur auf. Diese Abhängigkeit der Aufnahme des Kohlenoxydes von der Konzentration erklärt sich aus dem Gleichgewicht

$$R_3 Fe(CN)_5 . NH_3 \rightleftarrows R_3 Fe(CN)_5 + NH_3$$

denn es wird hierbei das Ammoniak durch Kohlenoxyd verdrängt. Umgekehrt lässt sich durch Anwendung von Ammoniaklösung statt Wasser als Lösungsmittel die Kohlenoxydaufnahme überhaupt verhindern. In Zusammenhang damit steht auch, dass bereits beim Durchleiten eines indifferenten Gases wie Wasserstoff das NH_3, allerdings sehr langsam, ausgetrieben wird. Die angenommene Menge Kohlenoxyd beträgt 1 Molekül pro Atom Eisen. Das Kohlenoxyd ist jedoch nicht abspaltbar und daher seine Aufnahme nicht von allen den Umständen abhängig, welche bei den umkehr-

baren Reaktionen, z. B. bei den normalen Ferrostick-oxydsalzen, das Gleichgewicht beeinflussen. Die Bedeutung der Verdünnung für die Gasbindung beruht also nur in dem Einfluss, den sie auf die Konzentration des zu verdrängenden Bestandteiles NH_3 hat. Noch leichter und mit kleineren Mengen, sogar in wenigen Minuten ziemlich schnell und glatt, lässt sich die Bindung des Kohlenoxyds bewirken, wenn man eine verdünnte Säure zusetzt, welche das Ammoniak bindet. Hierfür sind jedoch nur sehr schwache Säuren, wie Essigsäure, geeignet, während stärkere Säuren, wie Schwefelsäure, die Anlagerung des Kohlenoxyds überhaupt verhindern. Man sieht daraus, dass ganz bestimmte Bedingungen getroffen werden müssen, um den Ferrosalzen die Fähigkeit, Kohlenoxyd zu binden, zu verleihen.

Ebenso wie Kohlenoxyd wird auch Stickoxyd von dem Ferropentacyanmonammin sehr leicht gebunden. Die Lösung ist dunkel, schwarzbraun gefärbt, ihre Farbe erinnert sehr an die der Stickoxydverbindung normaler Ferrosalze. Ein erheblicher Unterschied tritt jedoch darin zu Tage, daß das Stickoxyd nicht wie bei letzteren abspaltbar sondern festgebunden ist. Infolgedessen sind (vergleiche experimenteller Teil) die Bedingungen unter welchen eine glatte Aufnahme des Stickoxydes erfolgt, denjenigen analoge, welche für Kohlenoxyd gelten. Bringt man diese Stickoxydverbindung mit Sauerstoff zusammen, so tritt Oxydation ein und es wird Nitroprussidnatrium

$$\left\{Na_2Fe(CN)_5 \,.\, NO\right\}$$

gebildet. Das primäre Produkt der Einwirkung von Stickoxyd ist jedoch von Nitroprussidnatrium selbst ohne Zweifel verschieden, wie schon seine braune

Farbe anzeigt. Bezüglich der Kohlenoxydverbindung ist zu sagen, dass sie in ihren Reaktionen derjenigen der technischen Carbonylferropentacyansalze sehr ähnlich ist, welche bei der Cyanfabrikation aus der Reinigungsmasse der Gasfabriken als Nebenprodukt entstehen. Ein etwas auffallender Unterschied ergab sich indessen vor allem darin, dass diese technischen Produkte mit Ferrosulfat einen weissen Niederschlag geben, während meine Kohlenoxydverbindung einen etwas bläulichen namentlich auf Zusatz von Essigsäure rasch bläulicher werdenden Niederschlag lieferte. Eine andere Schwierigkeit ergibt sich aus folgendem: Die Salze der Carbonylferrocyanwasserstoffsäure entsprechen der allgemeinen Formel $R_3Fe(CN)_5 . CO$, also einer dreibasischen Säure. Das von mir benutzte Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium enthielt jedoch Eisen und Natrium im Verhältnis 1:2. Es ist zunächst nicht recht zu verstehen, wie aus einem solchen Körper die Salze einer dreibasischen Säure entstehen sollten. Dieses Verhältnis von Eisen zu Natrium 1:2 steht übrigens im Widerspruch mit den Angaben von Hofmann, welcher für das Einwirkungsprodukt von Ammoniak auf Nitroprussidnatrium die Formel $Na_3Fe(CN)_5 . NH_3 + 6\ H_2O$ aufstellte. Eine experimentelle Schwierigkeit beruht hier darauf, dass dieses Einwirkungsprodukt sehr veränderlich ist, weshalb Hofmann es nach einstündigem Liegen auf porösem Ton analysierte. Vermutlich spielt bei dieser Differenz der beiderseitigen Beobachtungen der Ammoniakgehalt des Produktes eine Rolle. Doch gelang es nicht, über diesen Ammoniakgehalt ins Klare zu kommen und dadurch die in vorstehenden offengebliebenen Fragen vollständig zu entscheiden.

Experimenteller Teil.

Versuche mit Bromwasserstoffsäure.

Bei den folgenden Versuchen handelte es sich darum festzustellen, ob die Anwesenheit von Bromwasserstoff einen ähnlichen Einfluss auf die Bindung des Stickoxyds durch Ferrosalze ausübt, wie er für Schwefelsäure und Salzsäure festgestellt worden ist. Manchot und Huttner (Annalen **372**, 153) beobachteten, dass ein Zusatz von Schwefelsäure bezw. Salzsäure die Menge des in Gleichgewicht gebundenen Stickoxyds zuerst herabdrückt dann aber wieder ansteigen lässt wobei schliesslich die Grenze von 1 Molekül Stickoxyd auf 1 Eisen erreicht wird.

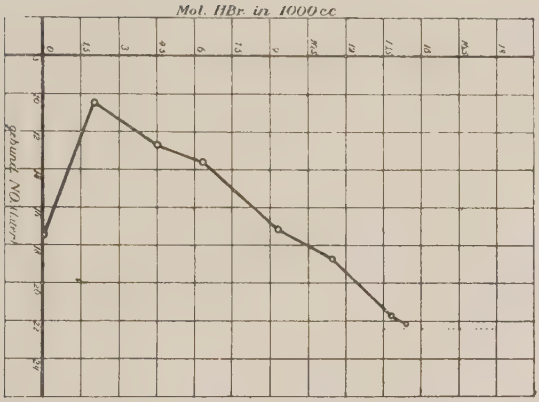
Bei der Ausführung dieser Versuche, ergibt sich insofern eine gewisse experimentelle Schwierigkeit, als es bei der Füllung des Apparates notwendig ist die Luft vollständig zunächst durch ein indifferentes Gas z. B. Wasserstoff zu verdrängen, und dann letzteres wieder durch Stickoxyd zu ersetzen. Befindet sich bei dieser Operation die konzentrierte Halogenwasserstoffsäure bereits in dem zu evakuierenden oder mit dem Gas zu erfüllenden Raum, so wird bei den sehr konzentrierten Säuren, etwas wie Halogenwasserstoff mitgerissen und dadurch die Konzentration der Halogenwasserstoffsäure etwas niedriger werden. Um dies zu vermeiden machte ich gegenüber den Versuchen von Manchot und Huttner die Abänderung, dass ich die konzentrierte Halogen-

wasserstoffsäure durch einen auf das Absorptionsgefäss aufgesetzten Tropftrichter erst dann in das Absorptionsgefäss hineinsaugte, wenn dieses bereits vollständig mit Stickoxyd gefüllt war. Auf diese Weise kann man sicher gehen, die Halogenwasserstoffsäure in der gleichen Stärke in Reaktion zu bringen wie man sie bereitet hat.

Die Bromwasserstoffsäure wurde aus Brom und Naphtalin bereitet. Der Bromwasserstoff wurde zunächst durch ein U-Rohr geleitet, welches roten Phosphor enthielt, dann durch ein in einer Kältemischung befindliches U-Rohr.

Versuche mit Bromwasserstoffsäure. (Ferroammonsulfat)

Nr.	Menge, Eisen, Salz g	Volumen der Lösung ccm	Säure-normalität	Volumen NO (red) gebunden ccm	Gebundenes NO auf 1 Fe Liter	Versuchs-druck mm	Versuchs-temperatur ^{0} in C.
1	0,3512	70,25	N × 0	15,67	17,50	751,0	0
2	0,3601	72,0	0	15,97	17,40	751	0
3	0,2057	41,15	1,918	5,48	10,46	749	0
4	0,3702	74,05	2,110	9,49	10,06	737	0
5	0,2851	57,0	3,836	10,47	12,41	749	0
6	0,4673	93,5	4,54	15,01	12,60	748	0
7	0,4562	91,25	4,54	14,75	12,69	748	0
8	0,3268	63,35	6,40	11,00	13,20	750	0
9	0,3401	68,0	6,40	12,08	13,90	750	0
10	0,2008	40,15	9,35	8,77	17,48	756	0
11	0,3071	61,40	9,35	13,23	16,90	750	0
12	0,2243	44,90	11,52	10.80	18,90	748	0
13	0,2288	45,76	11,52	10,58	18,50	750	0
14	0,2619	52,4	12,20	13,10	19,60	748	0
15	0,2050	41,0	13,83	11,48	21,95	753	0
16	0,2116	42,3	13,83	11,66	21,62	741	0
17	0,2386	47,70	14,33	13,47	22,14	741	0
18	0,2295	45,9	14,67	13,23	22,61		0



Nr.	Säurenormalität	Gebundenes NO auf 1 Fe Liter		Mittel	Farbe
1 u. 2	N × 0	17,50	17,40	17,45[1])	Dunkelgrünbraun
3	1,918		10,46	10,46[1])	tief Rötlichbraun
4	2,110		10,06	10,06[1])	„
5	3,836		12,41	12,41	„
6 u. 7	4,54	12,60	12,69	12,65[1])	„
8 u. 9	6,40	13,20	13,90	13,55[1])	„
10 u. 11	9,35	17,48	16,90	17,19[1])	Rötlichbraun
12 u. 13	11,52	18,90	18,50	18,70[1])	vergleiche unten
14	12,20	19,60		19,60	„
15 u. 16	13,83	21,95	21,62	21,78[1])	„
17	14,33	22,14		22,14[1])	„
18	14,67	22,61		23,61[1])	„

[1]) bedeutet, dass der Punkt auch an der obenstehenden Kurve steht.

Bei den letzten fünf Versuchen zeigte die Farbe ein etwas schmutziges Schwarzbraun mit einem Stich ins Grünliche. Die Eisenkonzentration ist bei allen Versuchen die gleiche, nämlich: 10000 ccm Lösung enthielten 0,0127 Moleküle Ferroammonsulfat. Diese Konzentration wurde nach den von Manchot in der früheren Arbeit[1]) entwickelten Gesichtspunkten gewählt. Die Temperatur war stets 0° C. Für die Tension des Bromwasserstoffes wurden 2% vom beobachteten Gasvolumen abgezogen und das Gas dann als feuchtes Gas reduziert, wie näher von Manchot und Friend (Lieb. Ann. **359**, 100) angegeben worden ist. Um den Einfluss des Bromwasserstoffs auf die Farbe der Lösungen zu vergleichen, stellte ich Ferrostickoxydlösungen von gleicher Konzentration und unter Gleichheit aller übrigen Bedingungen ohne Bromwasserstoff her. Die Farben der Lösungen sind sich sehr ähnlich. Die bromwasserfreie Lösung zeigte einen deutlicheren Stich ins Grüne als die bromwasserstoffhaltigen. Die Wirkung der Bromwasserstoffsäure erkennt man am leichtesten aus der Kurve; durch eine verdünnte Säure wird die Stickoxydbindung zunächst zurückgedrängt, aber mit zunehmender Säurestärke nimmt auch die Stickoxydbindung wieder zu und erreicht schliesslich bei einer sehr starken Säure den Betrag von 1 Molekül Stickoxyd auf 1 Atom Eisen.

Die Bereitung von Ferrostickoxydverbindungen im festen Zustand.

Nachdem es Manchot und Huttner gelungen war, eine rote und eine braune Ferrostickoxydverbindung im festen krystallisierten Zustande zu er-

[1]) Lieb. Ann. **372**, 156.

halten, stellte ich die folgenden Versuche in der Absicht an, weitere feste Ferrostickoxydverbindungen darzustellen. Hierbei knüpfte ich an die von Manchot und Huttner[1]) mitgeteilten, teilweise schon von Peligot[2]) angegebenen Beobachtungen an, dass beim Fällen der braunen Lösungen von Ferrosulfatstickoxyd mit einer Reihe von Agentien dunkle stickoxydhaltige Niederschläge erhalten werden; das Stickoxyd wird nicht abgespalten, sondern geht mit dem Eisen in den Niederschlag hinein. Als solche Fällungsagentien kommen eine ganze Reihe in Betracht, z. B. die Ätzalkalien, Alkaliphosphate, Ferrocyankalium u. a. Es handelt sich darum, lösliche Salze von Säuren oder eventuell lösliche Säuren selber herauszufinden, welche unlösliche Ferrostickoxydverbindungen bilden. Nun werden diese Versuche dadurch sehr erschwert, dass die wässrigen braunen Ferrostickoxydlösungen nicht ein ganzes Molekül Stickoxyd pro Atom Eisen gebunden enthalten, sondern weniger entsprechend dem Gleichgewicht

$$FeSO_4 + NO \rightleftarrows FeSO_4 . NO.$$

Dieses Gleichgewicht liegt z. B. für eine Ferrosulfatlösung, welche 0,0429 Moleküle $FeSO_4$ im Liter enthält bei einer Atmosphäre Partialdruck und 0° C. bei 17,9 Liter pro Atom Eisen. Es sind also nur 80% des vorhandenen Eisens in Form der Stickoxydverbindung in der Lösung vorhanden. Da nun die Ferrosalze durch die meisten derjenigen Fällungsagentien, welche Ferrosulfatstickoxyd fällen, selbst gefällt werden, so ist zu erwarten, dass die dunklen Ferrostickoxydniederschläge häufig Beimengungen gewöhn-

[1]) Lieb. Annal. **372**, 173.

[2]) Ann. d. Chem. et de. Phys. 2. Serie XIV, 17 (1833).

licher Ferroniederschläge enthalten. Der Übelstand macht sich noch stärker bemerkbar, wenn man, wie es für präparative Zwecke notwendig ist, konzentriertere Ferrolösungen zur Anwendung bringt, weil mit zunehmender Eisenkonzentration das Gleichgewicht nach links rückt, also noch weniger Stickoxyd gebunden wird. Wendet man dagegen eine alkoholische Lösung an, so lässt sich die gesamte Menge Stickoxyd, die einem Molekül pro Atom Eisen entspricht, an das Eisen binden.

Ich habe deshalb in erster Linie mit alkoholischen Lösungen von Eisenchlorür gearbeitet und die alkoholische Lösung mit den fällenden Agentien zusammen gebracht. Hierbei entsteht allerdings eine neue Schwierigkeit dadurch, dass die fällenden Agentien in Alkohol meistens unlöslich oder nur schlecht löslich sind.

Versuche mit Ätzkali.

Diese Versuche bezweckten das nach der Vermutung von Manchot und Huttner[1]) dem Ferrihydroxyd analoge Ferrohydroxydstickoxyd näher zu charakterisieren. Das zu den Versuchen angewandte Eisenchlorür war ein Kahlbaum'sches Präparat. Es enthielt Wasser, aber nur Spuren von Ferrisalz, wie die nachstehenden Analysen ergaben.

I. Gesamt-Eisen:

0,7629 g $FeCl_2$ gaben 0,3124 g Fe_2O_3 entsprechend 28,63 % Eisen.

II. Ferroeisen:

Durch Titration mit Permanganat bei Gegenwart von 20 %igem Mangansulfat 0,1678 g $FeCl_2$ ver-

[1]) Lieb. Annal. **372**, 174.

brauchten 8,2 ccm Permanganat (Factor = N × 0,1037) entsprechend 28,30 % Ferroeisen.

0,4146 g $FeCl_2$ verbrauchten 20,1 ccm Permanganat entsprechend 28,10 % Ferroeisen.

Gefunden: Gesamt-Eisen 28,63 %,
Ferro-Eisen 28,20 %.

Bei der Ausführung der Versuche verfuhr ich so, dass ich eine Lösung von Eisenchlorür in Alkohol mit Stickoxyd, unter Benutzung der von Manchot und Huttner[1]) beschriebenen Apparatur, bei 0° C sättigte und diese Lösung innerhalb der Stickoxydatmosphäre mit einer alkoholischen Lösung von Kaliumhydroxyd vermischte. Hierbei wird ein dunkler Niederschlag ausgefällt, aber es tritt keinerlei Volumänderung ein, einerlei, ob die dem Eisenchlorür äquivalente Menge Ätzkali (2 KOH) oder ob mehr zur Anwendung gebracht wird.

[1]) Lieb. Annal. **372**, 152.

Versuche mit Kalilauge.

Nr.	Versuchstemp. in C.	KOH auf 1 Fe	Eisen	Gebund. NO auf 1 Fe	Bemerkungen
1	0	2 Äquivalente KOH in 33,4 ccm Alkohol	1 g $FeCl_2$ in 10 ccm Alkohol	gesättigt	keine Volumänderung beim Vermischen — die ganze Mischung war gallertartig; der Niederschlag war braun und keine Ferrostickoxydverbindung.
2	0	2 Äquivalente KOH in 3,6 ccm abs. Alkoh.	0,1804 g $FeCl_2$ in 10 ccm absol. Alkohol	Liter 21,68	Quantitativ ausgeführt — keine Volumänderung beim Vermischen.
3	0	2 Äquivalente KOH in 6,5 ccm Alkohol	0,2754 g $FeCl_2$ in 50 ccm absol. Alkohol	Liter 22,34	Quantitativ ausgeführt — keine Volumänderung beim Mischen. — Der Niederschlag war braun.
4	0	10 Äquivalente KOH in 21,0 ccm Alkohol	0,2065 g $FeCl_2$ in 50 ccm absol. Alkohol	Liter 22,15	Quantitativ ausgeführt — keine Volumänderung beim Mischen. — Der Niederschlag war braun.
5	0	6 Äquivalente KOH in 15,1 ccm Wasser	0,2539 g $FeCl_2$ in 50 ccm absol. Alkohol	Liter 22,23	Quantitativ ausgeführt — Volumänderung + 0,6 ccm Der Niederschlag war braun und ein Ferrisalz.
6	—15	2 Äquivalente KOH in 33,4 ccm Alkohol	1 g $FeCl_2$ in 20 ccm Alkohol	gesättigt	keine Volumänderung — Vergleiche unten.
7	0	2 Äquivalente KOH in 15,2 ccm Alkohol	1 g $FeSO_4$ in 20 ccm Wasser	gesättigt	keine Volumänderung — Der Niederschlag war braun aber bei der Analyse gab bloss 3,5 ccm NO.

Das Ätzkali wurde in Form einer eingestellten alkoholischen Lösung zur Anwendung gebracht und die bei jedem Versuch erforderliche Menge mittels einer Bürette abgemessen. Bei Versuch Nr. 2, 3, 4, 5 wurde das für das genau gewogene Eisenchlorür erforderliche Stickoxyd durch Beobachtung mit Hilfe der Bürette gemessen. In den anderen Fällen wurde die Absorption bis zur Sättigung verfolgt. Die Niederschläge wurden in allen Fällen abfiltriert, rasch abgepresst und untersucht. Doch zersetzen sie sich ausserordentlich rasch. Sie gaben dann zwar deutliche Stickoxydreaktionen mit konzentrierter Schwefelsäure oder mit Ferrosulfat in konzentrierter Schwefelsäure, waren aber bei den zum Filtrieren und Isolieren erforderlichen Operationen fast immer schon sehr stark zersetzt. Nur in einem Fall Nr. 6, als noch niedrigere Versuchstemperatur angewendet wurde, gelang es, einen Niederschlag zu erhalten, welcher bei der Zerlegung in einer Kohlensäureatmosphäre durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäre und Auffangen des entweichenden Gases über Kalilauge, eine erhebliche Menge Stickoxyd lieferte, nämlich 10,76 ccm (red.) auf 0,0279 g Ferroeisen, was nahezu einem Molekül nämlich 21,5 L. Stickoxyd auf 1 Gramatom Eisen entspricht. Der Niederschlag war viel dunkler als der sonst durch Filtration erhaltene; doch gelang es später nicht wieder, einen so stickoxydreichen Niederschlag zu isolieren. Es tritt bei den zum Isolieren erforderlichen Operationen unvermeidlich Oxydation ein, sowohl durch Zutritt der Luft wie durch oxydierende Wirkung des Stickoxyds selbst, Zersetzungswirkungen, zu welchen noch die spontane Dissociation hinzukommt.

Bei einer anderen Versuchsreihe wurde umgekehrt verfahren. Es wurde Ätzkali in Alkohol gelöst, mit

Stickoxyd bei 0° C gesättigt und diese mit Eisenchlorür, in festem Zustande, vermischt. Die im ganzen entstandenen Volumänderungen wurden gemessen:

I. Zwei Äquivalente Kalilauge (2 KOH auf 1 Fe) in 70 ccm absolutem Alkohol wurden mit Stickoxyd gesättigt und 0,3028 g Eisenchlorür zugegeben; 32,37 (red.) ccm Stickoxyd wurden bei 0° C. absorbiert entsprechend 21,18 L. auf 1 Gramatom Eisen.

II. In einem zweiten Versuch benutzte ich 10 Äquivalente Kalilauge in 70 ccm absolutem Alkohol und 0,1870 g Eisenchlorür. Absorbiertes Stickoxyd 18,90 ccm (red.) entsprechend 20,02 L. auf 1 Atom Eisen.

III. In einem dritten Versuch brachte ich zwei Äquivalente Kalilauge in 70 ccm Wasser und 0,2494 g Eisenchlorür zur Anwendung. Absorbiertes Stickoxyd 22,73 ccm (red.) entsprechend 18,06 L. auf 1 Atom Eisen.

IV. In einem vierten Versuch wurden 10 Äquivalente Kalilauge in 70 ccm Wasser und 0,1926 g Eisenchlorür angewandt. Absorbiertes Stickoxyd 17,54 ccm (red.) entsprechend 18,04 L. auf 1 Atom Eisen.

In allen Fällen erhielt man braune Niederschläge, welche nach Filtrieren und Isolieren (in Versuch Nr. 2, 3, 4) nicht Ferrostickoxydverbindungen sondern Ferriverbindungen waren. Die in Versuch Nr. I in dem Absorptionsgefäss entstandene Mischung wurde auf 40° C erhitzt und das Gefäss 30 Minuten lang evakuiert, aber ohne eine Farbenänderung zu verursachen. Der Niederschlag wurde dann isoliert und hatte dieselben Eigenschaften wie die Fällungen in Versuchen Nr. 2, 3, 4. Es tritt also bei dieser Art

des Verfahrens Oxydation innerhalb der Stickoxydatmosphäre sehr rasch ein, sehr wahrscheinlich auf Kosten des gebundenen Stickoxyds.

Versuche mit Ammoniak.

Ich löste 1 g Eisenchlorür in 20 ccm Alkohol und nach Sättigung der Lösung mit Stickoxyd bei 0° C wurde das Eisen mit zwei Äquivalenten Ammoniak in 16 ccm Wasser gefällt. Es bildete sich ein brauner Niederschlag ohne irgend eine Volumänderung. Dieser war keine Ferrostickoxydverbindung sondern eine Ferriverbindung und war der Kalilaugefällung in Farbe und Reaktionen sehr ähnlich. Das Filtrieren wurde in einer Wasserstoffatmosphäre ausgeführt ohne jedoch die Oxydation zu verhindern.

Versuche mit Natriumsulfat.

1 g Eisenchlorür wurde in 50 ccm Alkohol mit Stickoxyd bei 0° C gesättigt. Das Eisen fällte ich hernach mit einer Lösung von 2 g Natriumsulfat in 50 ccm Wasser, das heisst, 1,2 Moleküle Na_2So_4 auf 1 Molekül $FeCl_2$. Unter Bildung einer schwarzbraungrünen Lösung fand eine Gasentwicklung statt, nämlich 18,0 ccm in 15 Minuten, welche allmählich weiter ging. Hierbei entsteht also die von Manchot und Huttner[1]) beschriebene Verbindung, welche $^1/_2$ Molekül NO auf 1 Fe enthält.

Versuche mit Natriumkarbonat.

Eine bei 0° C mit Stickoxyd gesättigte Lösung von 0,5 g Eisenchlorür in 50 ccm Alkohol wurde mit 5 Äquivalenten Natriumkarbonat in 50 ccm Wasser

[1]) Lieb. Annal. **372**, 169.

vermischt. Es fand sofort eine heftige Gasentwicklung statt, welche durch Schütteln immer grösser wurde. Es bildete sich ebenfalls ein brauner Niederschlag, welcher beim Stehen viel heller zu werden schien Beim Filtrieren erwies sich derselbe als keine Ferrostickoxyd- sondern als eine Ferriverbindung.

Versuche mit Kaliumchromat (K_2CrO_4).

1 g Eisenchlorür wurde bei 0° C in 50 ccm Alkohol mit Stickoxyd gesättigt und danach mit einem Molekül (auf 1 Atom Eisen) Kaliumchromat in 50 ccm Wasser vermischt. Es trat sofort eine stürmische Gasentwicklung, im ganzen 77,8 ccm, ein. Der gebildete Niederschlag war in der Farbe dem Ferrochromat sehr ähnlich und nicht Ferrichromat. Er wurde nicht weiter untersucht.

Versuche mit organischen Säuren.

Die Ferrostickoxydlösung (bereitet aus 1 g Eisenchlorür in 20 ccm Alkohol) wurde bei 0° C mit einem Molekül Oxalsäure (auf 1 Fe) in möglichst wenig Alkohol vermischt. Es fand in 90 Minuten weder Volumänderung, noch Fällung statt. Ähnliche Versuche wurden mit anderen organischen Säuren ausgeführt und gaben die folgenden Resultate:

angewandte Säure	Mit $FeCl_2$.NO Lösung (nach 60 Min.)
Milchsäure	sehr tiefgrüne Lösung
Weinsäure	„ „ „
Zitronensäure	„ „ „
Äpfelsäure	„ „ „
Bernsteinsäure	„ „ „
Benzoesäure	tief rotviolette Lösung
Salicylsäure	tief grüne Lösung
Zimmtsäure	„ „ „

In keinem Fall wurde ein Niederschlag gebildet. Auch mit überschüssiger Oxalsäure (2 Moleküle auf 1 Fe) in alkoholischer Lösung entstand keine Fällung.

Versuche mit Ammoniumoxalat.

Die in den folgenden Versuchen zur Anwendung gebrachte Stickoxydlösung wurde aus 1 g Eisenchlorür in 50 ccm Alkohol bei 0° C bereitet. Diese Lösung wurde mit Stickoxyd gesättigt und danach mit den folgenden Fällungslösungen vermischt; nämlich: ein Molekül Ammoniumoxalat in 50 ccm Wasser, 5 Moleküle Ammoniumoxalat in 60 ccm Wasser, schliesslich mit einer Mischung von einem Molekül Ammoniumoxalat und einem halben Molekül Oxalsäure in 50 ccm Wasser. In jedem Fall bildete sich eine sehr dunkelgrüne klare Lösung ohne irgend eine Volumänderung in 30 Minuten. In dem dritten Versuch liess ich die Mischung 15 Stunden stehen, aber ohne Änderung. Als diese Versuche ohne Stickoxyd ausgeführt wurden, bildete sich in jedem Fall beim Vermischen sofort eine beträchtliche Menge Ferrooxalat. Die oben erwähnte tiefgrüne stickoxydhaltige Lösung schied beim Stehen an der Luft einen gelben Niederschlag aus.

Die Ferrostickoxydverbindungen dieser organischen Säuren sind somit leicht löslich in Wasser und Alkohol. Auch dem so schwer löslichen Ferrooxalat entspricht ein leicht löslicher Ferrostickoxydoxalat.

Versuche mit Ammoniumphosphat. $(NH_4)_2 . HPO_4$.

1 g. Eisenchlorür wurde in 20 ccm Alkohol bei 0° C mit Stickoxyd gesättigt und danach mit einem Molekül Ammoniumphosphat (1,6 g in 25 ccm Wasser) vermischt. Es bildete sich sofort ohne Volumänderung

ein tiefbrauner Niederschlag, welcher nach dem Filtrieren sich als Ferrostickoxydphosphat erwies. Der trockene braune Niederschlag wurde beim Stehen an der Luft, oder bei Suspension in Wasser und mit Sauerstoff geschüttelt, sehr schnell ganz weiss, indem er vollständig zu Ferriphosphat oxydiert wurde. Der Versuch wurde ganz genau wiederholt und der Niederschlag, nachdem ich das Stickoxyd in dem Absorptionsgefäss durch Wasserstoff ersetzt hatte, filtriert. Dann wusch ich denselben zweimal mit eiskaltem Alkohol, presste ihn schnell auf Ton und analysierte die so erhaltene Substanz, wie näher bei den Versuchen mit Kalilauge beschrieben wurde, auf Stickoxyd und Ferroeisen. 10,76 ccm (red.) Stickoxyd entsprachen 0,0309 g Ferroeisen; das heisst 19,50 L. NO auf 1 Gramatom Eisen.

In einem dritten Versuch sättigte ich 1 g Eisenchlorür in 50 ccm Alkohol bei 0° C mit Stickoxyd und vermischte die Lösung mit einer Lösung von 5 Molekülen Ammoniumphosphat (8,0 g) in 50 ccm Wasser. Es schied sich ohne Volumänderung ein schwarzbraunes dickes Öl aus. Dieses erstarrte bei — 15° C in 10 Minuten zu einer schwarzbraunen krystallinischen Masse. Nach einer Stunde Stehen verjagte ich das über der Flüssigkeit stehende Stickoxyd durch einen Wasserstoffstrom, öffnete das Gefäss, goss die Mutterlauge ab, und ersetzte sie zweimal durch 96%igen Alkohol, welchen ich auf — 15° C gekühlt hatte. Das Salz wurde mit einem Glasspatel herausgenommen, auf Tonteller abgepresst und so schnell wie möglich analysiert. 20,62 ccm (red.) NO entsprachen 0,0516 g Ferroeisen (9,2 ccm Permanganat. $N \times 0{,}1004$) entsprechend 22,30 L. auf 1 Atom Eisen. 30,25 ccm (red.) NO entsprachen 0,0785 g Ferro-

eisen (14,0 ccm Permanganat) entsprechend 21,53 L. auf 1 Atom Eisen.

15,04 ccm (red.) NO entsprachen 8,45 ccm Permanganat oder 0,0474 g Ferroeisen entsprechend 17,72 L. auf 1 Atom Eisen. Der Niederschlag gab mit konzentrierter Schwefelsäure eine tiefrote Färbung und wurde an der Luft allmählich weiss. Er bestand aus kleinen, ziemlich dicken, blättrigen Krystallen und erwies sich als Phosphat. Beim Waschen mit eiskaltem Wasser wurde er ziemlich schnell zersetzt, obwohl der Versuch in einem Wasserstoffstrom ausgeführt wurde.

In den vorhergehenden Versuchen wurde die Stickoxydabsorption bis zur Sättigung verfolgt. Der Endpunkt wurde mittels einer Bürette festgestellt aber die absorbierte Gasmenge nicht gemessen. Dagegen wurde auf etwaige Volumänderungen beim Vermischen mittels der Bürette geprüft. In den folgenden Versuchen, welche eine Wiederholung der vorhergehenden, aber in kleinerem Masstab sind, wurde das für das genau gewogene Eisenchlorür erforderliche Stickoxyd durch Beobachtung mit Hilfe der Bürette gemessen.

0,2262 g Eisenchlorür in 50 ccm absolutem Alkohol absorbierte 25,48 ccm (red.) NO bei 0° C entsprechend 22,31 L. auf 1 Atom Eisen. Das Eisen wurde mit einem Molekül Ammoniumphosphat (0,35 g in 10 ccm Wasser) gefällt. Es fand keine Volumänderung statt. 0,1320 g Eisenchlorür in 6,6 ccm absolutem Alkohol absorbierte 14,15 ccm (red.) NO bei 0° C entsprechend 21,22 L. auf 1 Atom Eisen. Als Fällungsagens benutzte ich 5 Moleküle Ammonium Phosphat (1,0 g in 6,6 ccm Wasser). Unter Bildung

eines oeligen Niederschlags fand eine Volumänderung von 0,1 ccm statt.

In dem folgenden Versuch wurde anders verfahren. 1 g Ferrosulfat wurde bei 0° C. in 20 ccm Wasser gelöst und das Eisen mit 2 Molekülen Ammoniumphosphat in 20 ccm Wasser in einer Wasserstoffatmosphäre gefällt. Es bildete sich sofort ein weisser Ferrophosphat-Niederschlag. Das Absorptionsgefäss wurde dann, ohne dasselbe zu bewegen, evakuiert und mit Stickoxyd gefüllt. Ich las das Volumen an der Bürette schnell ab, und schüttelte das Gefäss kräftig. Es fand eine sehr schnelle Absorption statt und die Fällung wurde sehr tief grünbraun. Sie erwies sich als eine Ferrostickoxydverbindung, welche etwas Ferrisalz enthielt. An der Luft wurde sie allmählich gelbweiss. Der Versuch wurde dann quantitativ wiederholt. 0,4657 g $FeSO_4$ verbrauchten 16,55 ccm Permanganat ($N \times 0{,}1004$) entsprechend 19,92% Eisen (ferro). 0,5498 g FeS04 in 20 ccm Wasser wurde bei 0° C mit 2 Molekülen Ammonium Phosphat gefällt. 38,44 ccm (red.) NO wurde dann absorbiert. entsprechend 19,91 L. auf 1 Atom Eisen.

Versuche mit Natriumarsenat.

Hierbei habe ich stets eine mit Stickoxyd bei 0° C gesättigte Lösung von 1 g Eisenchlorür in 50 ccm Alkohol angewandt. Ich vermischte die Ferrostickoxydlösung zunächst mit 5,7 Molekülen Natriumarsenat (Na_2HAsO_4) in 50 ccm Wasser. Es bildete sich ohne Volumänderung ein dunkelgrüner krystallinischer Niederschlag, welcher zufolge der Analyse nur eine kleine Menge Ferrostickoxydsalz enthielt. Durch den Einfluss des überschüssigen Alkalis ist auch hier Oxydation eingetreten wie es bei Kali-

lauge der Fall war. Die wässrige Lösung des Natriumarsenats war sehr stark alkalisch gegen Lakmus. In einem zweiten Ansatz wurden 5,7 Moleküle NaH_2AsO_4 in 50 ccm Wasser angewandt. Diese Lösung wurde aus Natriumarsenat und Salzsäure bereitet. Es bildete sich ohne Volumänderung ein tiefbrauner Niederschlag, welcher nicht ölig war. Derselbe erwies sich bei Filtrieren als keine Ferrostickoxyd-, sondern als eine Ferriverbindung. In einem dritten Versuch wurde die folgende Lösung als Fällungsagens benutzt: 12,5 g Na_2HAsO_4 und 59 ccm 0,5 normal Salzsäure. Diese Lösung war neutral. Beim Mischen mit der alkoholischen Ferrostickoxydlösung schied sich sofort ohne Volumänderung ein schwarzbraungrünes Öl aus. Nach zweistündigem Stehen bei —15° C war es ziemlich fest geworden. Bei der Analyse ergaben sich die folgenden Resultate:

21,27 ccm (red.) NO entsprachen 0,0536 g Ferroeisen (9,55 ccm Permanganat. Factor $N \times 0{,}1004$) entsprechend 22,18 L. NO auf 1 Atom Eisen.

29,82 ccm (red.) NO entsprachen 0,0751 g Ferroeisen (13,40 ccm Permanganat) entsprechend 22,17 L. NO auf 1 Atom Eisen. Alle Versuche die Substanz krystallinisch zu erhalten, waren erfolglos. Sie bildete eine halbfeste Masse. Mit Wasser wurde dieses Produkt sofort zersetzt. Beim Stehen an der Luft trat vollständige Oxydation zu Ferrisalz ein, indem die Substanz weiss wurde.

Versuche mit Borax.

Eine bei 0° C mit Stickoxyd gesättigte Lösung von 0,5 g Eisenchlorür in 50 ccm Alkohol vermischte ich mit einer Boraxlösung, welche in 50 ccm Wasser 1,1 Moleküle Borax (auf 1 Fe) enthielt. Es fand eine

sehr geringe Gasentwicklung statt welche einmal 4,3 ccm, ein anderes mal 3,5 ccm und in einem dritten Falle 3,2 ccm betrug. Es schied sich sofort eine schwarzbraune Masse aus. Dieselbe hatte keine bestimmte krystallinische Form, gab mit konzentrierter Schwefelsäure sofort rote Färbung, wurde an der Luft heller und schliesslich hellbraun. Sie wurde durch Wasser zersetzt. Bei der Zerlegung wurden erhalten:

35,25 ccm NO (red.) und 0,0992 g Ferroeisen (17,70 ccm Permanganat. $N \times 0{,}1004$) entsprechend 19,83 Liter NO auf 1 Atom Eisen. 29,52 ccm (red.) NO und 0,0741 g Eisen (13,20 ccm Permanganat) entsprechend 22,29 L. auf 1 Atom Eisen.

Der erste Versuch wurde von Anfang an quantitativ durchgeführt, derart dass auch das absorbierte Stickoxyd gemessen wurde. 0,2726 g $Fe\,Cl_2$ in 50 ccm absolutem Alkohol absorbierten 30,72 ccm (red.) NO bei 0° C entsprechend 22,32 L. auf 1 Atom Eisen. 1,38 g Borax in 50 ccm Wasser wurde als Fällungsagens angewandt. Es fand eine Volumänderung von + 3,1 ccm statt.

Bei einem anderen Ansatz wurden $^9/_{10}$ Moleküle Borax in 50 ccm Wasser als Fällungsmittel benutzt. Die Rückentwicklung betrug 2,3 ccm. Der Niederschlag erwies sich als eine schwarze nichtkrystallinische Masse.

Versuche mit Ferrocyankalium.

Die alkoholische Ferrostickoxydlösung (1 g $Fe\,Cl)_2$ in 50 ccm Alkohol) wurde mit einer Lösung von anderthalb Molekülen Ferrocyankalium in 50 ccm Wasser vermischt. Es bildete sich sofort eine schokoladebraune Fällung, welche beim Stehen keine Farbenänderung zeigte. Sofort nach dem Vermischen trat

eine beträchtliche Gasentwicklung ein, welche innerhalb 15 Minuten 29 ccm betrug, sich aber dann nicht weiter vermehrte. Der Niederschlag wurde beim Stehen an der Luft und mit Sauerstoff sehr schnell blau. Mit konzentrierter Schwefelsäure gab er eine tiefrote Färbung. In Wasser war er mit brauner Farbe löslich. Das Produkt war krystallisiert; es besteht aus Blättchen, welche in der Flüssigkeit sehr leicht umkippen. Da diese Substanz eine Ferrocyanverbindung ist, so lässt sich die Zerlegung durch Erhitzen mit verdünnter Schwefelsäure in diesem Fall nicht ausführen. Der erste Versuch wurde von Anfang an quantitativ durchgeführt, derart dass auch das absorbierte Stickoxyd gemessen wurde. 0,2418 g $FeCl_2$ in 20 ccm absolutem Alkohol absorbierten 27,27 ccm (red.) NO bei 0° C entsprechend 22,30 L. auf 1 Atom Eisen. Beim Zusatz von 1,3 g Ferrocyankalium in 50 ccm Wasser fand eine Gasentwicklung von 4,0 ccm im ganzen statt.

Versuche mit Natriumarsenit.

Die alkoholische Ferrostickoxydlösung (aus 1 g $FeCl_2$ in 50 ccm Alkohol) wurde bei 0° C mit einer Lösung in 50 ccm Wasser, welche 5 Moleküle Na_3AsO_3 (auf 1 Atom Eisen) enthielten, vermischt. Ohne Volumänderung bildete sich eine kleine Menge einer schwarzbraunen öligen Substanz neben sehr viel von einem gelben Niederschlag. Erstere änderte ihr Aussehen sehr schnell, sie wurde viel heller. Beim Filtrieren und Waschen bekam ich eine grünlichgelbe Substanz, welche sich als kein Ferrostickoxyd-, sondern als ein Ferrisalz erwies. Bei einer genauen Wiederholung bekam ich nur den zweiten Niederschlag und keine Spur von dem ersten. Es ist also sehr wahrscheinlich

— begünstigt durch die Gegenwart von überschüssigem Alkali — schon Oxydation eingetreten. Der erste Versuch wurde von Anfang an quantitativ durchgeführt, derart dass auch das absorbierte NO gemessen wurde. 0,2033 g $FeCl_2$ in 50 ccm absolutem Alkohol absorbierten 22,67 ccm (red.) NO bei 0° C entsprechend 22,10 L. auf 1 Atom Eisen. Die Volumänderung beim Mischen mit 2,3 g Natriumarsenit in 20 ccm Wasser betrug 0,2 ccm.

Für weitere Versuche bereitete ich Lösungen von $NaAsO_2$ und Na_3AsO_3 aus Arsenigesäure mit der erforderlichen Menge Natriumcarbonat.

Die Ferrostickoxydlösung wurde bei 0° C mit einer Lösung von 5 Molekülen Na_3AsO_3 in 50 ccm Wasser vermischt. Unter geringer Gasentwicklung (1,5 ccm) bildete sich derselbe gelbe Niederschlag wie oben. Bei Anwendung von 2 Molekülen $NaAsO_2$ (in 50 ccm Wasser) verlief die Reaktion anders. Es fand nur eine sehr geringe Gasentwicklung statt, aber es wurde kein Niederschlag gebildet, sondern eine tiefschwarzgrüne Lösung. Beim Stehen in Eis wurde der ganze Flascheninhalt nach 30 Minuten fest. Bei Anwendung von 5 Molekülen $NaAsO_2$ (in 50 ccm Wasser) bildete sich sofort eine Fällung, welche beim Filtrieren, sich jedoch als identisch mit dem obigen gelben Niederschlag erwies. Es scheint das Ferrostickoxydarsenit, welches primär entsteht, sehr rasch durch das Stickoxyd oxydiert zu werden.

Es wurden also bei diesen Versuchen zum ersten Mal feste Ferrostickoxydverbindungen des braunen Typus erhalten, welche ein Molekül NO auf 1 Atom Eisen enthalten, während die einzige bisher im festen

Zustand isolierte braune Verbindung, nämlich, die von Manchot und Huttner[1]) beschriebene, nur ein halbes Molekül NO pro Atom Eisen enthält. Die besten Resultate ergab das Ferrostickoxydphosphat.

Über die Verbindungen des Stickoxyds mit Kupferoxydsalzen.

Versuche mit Kupferbromid.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Kupferbromid war ein Kahlbaumsches Präparat. Der Kupfergehalt wurde iodometrisch in essigsaurer Lösung bestimmt. 0,4142 g Kupferbromid machten eine Jodmenge frei, die von 27,85 ccm Thiosulfat (factor 0,0664) entfärbt wurde, entsprechend 0,1175 g Cu.

0,4282 g Kupferbromid machten eine Jodmenge frei, die von 28,90 ccm Thiosulfat ($N \times 0{,}0664$) entfärbt wurde, entsprechend 0,1220 g Cu.

Berechnet für $CuBr_2$	Gefunden
Cu . . 28,34 %	28,30 u. 28,48 %

Als Lösungsmittel benutzte ich absoluten Alkohol, welchen ich über Natrium destilliert hatte. Jede Vorsicht war benutzt, um den Alkohol absolut trocken zu erhalten. Die bei den Versuchen zur Anwendung kommenden Gase wurden durch konzentrierte Schwefelsäure und dann durch ein U-Rohr mit Phosphorpentoxyd geleitet. Auch vor die Wasserstrahlpumpe wurde ein Phosphorpentoxyd-Rohr gegen Zurücktreten von Feuchtigkeit geschaltet. Der Versuch unter ver-

[1]) Lieb. Annal. **372**. 169.

mindertem Druck ist so ausgeführt, dass man dem Stickoxyd Stickstoff beimischte, und den Stickoxydgehalt in dem Absorptionsgefäss am Ende des Versuches durch Gasanalyse ermittelte. Die Gasvolumina sind auf 0° C und 760 mm reduziert, d. h. auch für die Alkoholtension korrigiert. Unter „Druck“ ist der Barometerstand (ohne Abzug der Alkoholtension) bezw. der Barometerstand + Überdruck verstanden.

Nr.	Menge $CuBr_2$	Volumen-Alkohol	Moleküle $Cu Br_2$ in 1 Liter	NO gebunden (reduziert)	NO gebunden auf 1 Cu (Liter)	Versuchs-druck	Versuchs-Temperatur
1	0,1354 g	125,0 ccm	0,00485	13,46 ccm	22,30	747,7 mm	0° C
2	0,2722 „	60,0 „	0,0203	26,70 „	21,92	755,0 „	0° C
3	0,2703 „	50,0 „	0,0242	26,55 „	21,96	754,0 „	0° C
4	0,2651 „	20,0 „	0,0593	25,37 „	20,86	755,0 „	0° C
5	0,2487 „	10,0 „	0,1114	23,10 „	20,66	754,0 „	0° C
6	0,2886 „	50,0 „	0,0258	29,07 „	22,50	1128,1 „	0° C
7	0,2406 „	50,0 „	0,0215	19,91 „	18,48	160,3 „	0° C
8	0,2261 „	50,0 „	0,0202	21,53 „	21,27	748,0 „	20,0° C

Die Farbe der Schlusslösung war blauschwarzviolett (Tintenblau.)

Gas-Analyse zu Versuch 7. Von 30,1 ccm wurden durch Ferrosulfat 6,4 ccm absorbiert, entsprechend 21,29 %, voraus sich der Partialdruck des Stickoxyds zu $0{,}2129 \times 748{,}7$ mm oder 160,3 mm berechnet.

Die blauschwarzviolette Lösung ist sehr empfindlich gegen Wasser. Der Zusatz einer kleinen Menge Wasser genügt schon, um die Farbe vollständig zu zerstören. Die Menge Stickoxyd, welche mit gewöhnlichem Alkohol als Lösungsmittel gebunden wird, ist viel kleiner als mit absolutem Alkohol. Mit Alkohol, welcher über gebranntem Kalk destilliert war, ist die Stickoxydmenge grösser und mit Alkohol, welchen ich über Natrium destilliert hatte, ist sie noch grösser und erreicht hier zum ersten Mal den vollen Betrag von 1 Molekül NO auf 1 Atom Cu. Die Absorption, auf 1 $CuBr_2$ berechnet, wird kleiner mit zunehmender $CuBr_2$-Konzentration, kleiner bei höherer Temperatur, grösser mit Überdruck und kleiner mit Unterdruck. In keinem Fall stieg das auf ein Atom Kupfer gebundene Stickoxydvolumen über ein Molekül.

Um zu ermitteln, ob die Bindung von Stickoxyd durch Cuprisalze eine allgemeine Eigenschaft der letzteren ist, stellte ich noch mit einer Anzahl anderer Kupfersalze Versuche an, nämlich mit Kupferfluorid, Kupfernitrat, Kupferammoniumchlorid; ferner mit weinsaurem, essigsaurem, benzoesaurem und ameisensaurem Kupfer. Als Lösungsmittel wurde, über Natrium destillierter absoluter Alkohol benutzt.

Versuche mit Kupferfluorid.

Das Kupferfluorid ist in Alkohol unlöslich oder sehr wenig löslich. Dies brauchte jedoch an sich nicht ein direktes Hindernis für die Entstehung einer Verbindung mit Stickoxyd zu sein, wenn z. B. die entstehende Stickoxydverbindung ihrerseits löslich wäre. Tatsächlich ging das Kupferfluorid in Gegenwart von Stickoxyd nicht in Lösung. Es trat auch keine Färbung des Alkohols ein und es wurde kein

Stickoxyd absorbiert. Dieselben Versuche wurden auch mit Wasser ausgeführt und gaben die gleichen Resultate. Nach Gmelin-Kraut ist Kupferfluorid nur wenig löslich in Wasser. Die Löslichkeit ist in der Tat so klein, dass das Wasser so gut wie farblos blieb und das Gleiche war der Fall in einer Stickoxydatmosphäre.

Versuche mit Kupferbenzoat, Kupfertartrat, Kupferformiat.

Diese Salze sind ebenfalls in Alkohol unlöslich und bei Gegenwart von Stickoxyd trat in 30 Minuten gar keine Absorption ein. Auch hier blieb das Lösungsmittel so gut wie farblos.

Versuche mit Kupfernitrat.

0,2213 g krystallisiertes Kupfernitrat (ein Kahlbaumsches Präparat) wurde bei 0° C in 50 ccm absolutem Alkohol gelöst. Das Salz löste sofort auf. Die schwachblaugrüne Lösung wurde mit Stickoxyd bei 0° C geschüttelt. In einer Stunde war die Absorption bloss 0,3 ccm, während keine Farbenänderung stattfand. Stickoxyd wurde also nicht absorbiert. In Anbetracht der enormen Empfindlichkeit der Cupristickoxydverbindungen gegen Wasser kann man es als sehr wahrscheinlich ansehen, dass das in dem Nitrat erhaltene Krystallwasser ($3\ H_2O$) genügt, um die Bildung der Stickoxydverbindung zu verhindern. Ausser dem Krystallwassergehalt kommt auch in Betracht, dass das Salz äusserst hydroskopisch ist. Bei einem weiteren Versuch wurde der alkoholischen Lösung des Kupfernitrats entwässertes Natriumsulfat zugesetzt. Es trat jedoch auch dann keine Bindung des Stickoxydes ein.

Versuche mit Kupferammoniumchlorid.

($Cu Cl_2 . 2 NH_4 Cl . 2 H_2O$)

Das zur Anwendung gebrachte Salz, ein Kahlbaum'sches Präparat, wurde auf Kupfer iodometrisch in essigsauer Lösung analysiert.

0,7123 g machten eine Jodmenge frei die von 38,25 ccm Thiosulfat ($N \times 0{,}0664$) entfärbt wurde, entsprechend 0,1616 g Cu . 0,5590 g machten eine Jodmenge frei die von 29,90 ccm Thiosulfat entfärbt wurde entsprechend 0,1262 g Cu.

	Berechnet für $Cu Cl_2 . 2 NH_4 Cl . 2 H_2O$	Gefunden
Cu	22,91 %	22,66 u. 22,54 %.

Das Salz entsprach der nach der Formel zu erwartenden Kupfermenge. Nach Gmelin-Kraut und Dämmer ist Kupferammoniumchlorid vollständig löslich in Alkohol ohne Zersetzung. In der Tat löste sich Kupferammoniumchlorid nur sehr langsam in kaltem Alkohol. Auch mit siedendem Alkohol ging die Auflösung nur äusserst langsam von statten.

0,2343 g Kupferammoniumchlorid wurde in 50,0 ccm absolutem Alkohol bei 0° C mit Stickoxyd geschüttelt. Infolge der Schwerlöslichkeit löste sich das Salz sehr langsam auf und gab (mit Stickoxyd) eine tiefpurpurne Lösung. Die Absorption wurde erst nach vier Stunden fertig. Es wurden 16,97 (red.) ccm absorbiert bei einem Stickoxyddruck 748 mm entsprechend 20,10 Liter auf 1 Atom Cu. Die Konzentration war 0,0169 Moleküle Kupfersalz in 1 Liter oder 1 Molekül Salz in 59,2 Liter Alkohol. Bei diesem Versuch wurden Glasperlen in das Absorptionsgefäss gegeben um beim Umschütteln eine intensive Durch-

mischung von Gas und Flüssigkeit zu bewirken aber trotz kräftigem Schütteln wurde alles erst nach zwei Stunden gelöst.

Angewandtes Kupfersalz 0,2436 g, Absorptionstemperatur 0° C, Versuchsdruck 742 mm. Die Absorption war erst nach $2^1/_4$ Stunden beendet.

Es wurden 17,55 ccm (red.) absorbiert entsprechend 19,99 Liter auf ein Atom Kupfer. Konzentration 0,0176 Grammoleküle pro Liter oder 1 Grammolekül in 57,0 Liter Alkohol. Die Schlussfarbe war hier wieder sehr tief purpur.

Versuche mit Kupferacetat.

Das zu den folgenden Versuchen benutzte Kupferacetat war ein Kahlbaum'sches Präparat. Der Kupfergehalt wurde jodometrisch in essigsaurer Lösung bestimmt.

0,3284 g machten eine Jodmenge frei, die von 24,60 ccm Thiosulfat entfärbt wurde, entsprechend 0,1039 g Cu.

0,3611 g machten eine Jodmenge frei, die von 27,15 ccm Thiosulfat entfärbt wurde, entsprechend 0,1146 g Cu.

	Berechnet für $(CH_3 . COO)_2 Cu . H_2O$	Gefunden
Cu	31,84 %	31,61 u. 31,72.

Das Salz entsprach der nach der Formel zu erwartenden Kupfermenge. Eine konzentrierte Lösung von Kupferacetat in Alkohol ist blau gefärbt. 0,1671 g der Substanz wurden in 50 ccm absolutem Alkohol bei 0° C gelöst. Mit Stickoxyd fand eine sehr langsame Absorption statt. Die Substanz wurde erst nach $3^1/_2$ Stunden vollständig gelöst. Die Farbe änderte

sich nur sehr langsam und die Schlusslösung war schmutziggrün gefärbt. In $3^1/_2$ Stunden wurden 29,5 ccm Stickoxyd absorbiert und die Absorption ging immer weiter. Am nächsten Tag war die Absorption schon 49,4 ccm. Der Versuch wurde dann abgebrochen, da die Absorption nicht weiter verfolgt werden konnte. (Der Bürettestand war auf 0 ccm.) Die Absorption ging über Nacht sogar unter Unterdruck weiter.

0,1501 g Kupferacetat in 50 ccm absolutem Alkohol bei 0° C. Die Absorption fand, trotz der Gegenwart von Glasperlen und trotz kräftigem Schütteln nur sehr langsam statt. Es wurde mehr als 50 ccm Stickoxyd absorbiert und doch ging die Absorption, auch unter Unterdruck, immer weiter. Schliesslich wurde der Versuch abgebrochen. Die Schlussfarbe war hier ein schmutzig trübes Blaugrün. Dass wir hier nicht mit der normalen Bindung des Stickoxyds, d. h. mit einer analogen Erscheinung wie bei dem Kupferbromid zu tun haben, geht aus der Farbe der stickoxydhaltigen Lösung hervor. Darauf weist auch der Umstand hin, dass die Menge des absorbierten Stickoxydes so ausserordentlich gross ist. Die Langsamkeit der Absorption scheint bloss eine Folge der geringen Löslichkeit des Salzes in absolutem Alkohol zu sein.

0,2 g Kupfercarbonat wurden mit 50 ccm Eisessig zum Siedepunkt erhitzt. Die blaue Lösung wurde dann erkalten gelassen und mit Stickoxyd gut geschüttelt. Es fand eine langsame Absorption statt aber ohne die geringste Farbenänderung (durch eine Vergleichslösung). Die Absorption schien gerade wie in dem letzten Versuch zu sein.

Überführungsversuche mit den Cupri- und -ferro-stickoxydverbindungen.

Zur Aufklärung der Konstitution der Verbindungen des Stickoxyds mit Ferro- und Kuprisalzen habe ich eine Reihe von Versuchen mit dem Überführungsapparat in der von Nernst angegebenen Versuchsanordnung ausgeführt. Alle diese Stickoxydverbindungen geben sehr intensiv gefärbte Lösungen. Überschichtet man diese Lösungen in dem Überführungsapparat mit einer farblosen Flüssigkeit, so muss es möglich sein zu erkennen, ob die gefärbte Lösung zur Anode oder zur Kathode wandert. Daraus ist ein Rückschluss möglich, ob das Stickoxyd mit dem Eisen zu einem Anion oder Kation verbunden ist. Bei der Ausführung der Versuche benutzte ich meistens eine Spannung von 110 Volt und einen Strom von 0,1 bis 0,3 Ampere. Die Versuche ergaben in einigen Fällen bestimmte und klare Resultate, in anderen dagegen war das Ergebnis zweifelhaft. Natürlich wurden die Versuche mehrmals angestellt und das Ergebnis ausserdem durch Umkehren der Stromrichtung kontrolliert.

Cuprisulfat-stickoxyd in konzentrierter Schwefelsäure.

0,5 g krystallisiertes Cuprisulfat wurde in 0,5 ccm Wasser gelöst und mit 100 ccm konzentrierter Schwefelsäure gemischt. Ich sättigte diese Lösung mit Stickoxyd und überschichtete die so erhaltene tief purpurne Lösung mit 90%iger Schwefelsäure. Bei der Elektrolyse war gar keine Bewegung der Schichten in 15 Minuten zu sehen. Dann wurde die Farbe allmählich blasser und schliesslich farblos (durch die

Wärmewirkung). Bei Wiederholung wurde gerade dasselbe Resultat erhalten. Die Cuprisulfat-stickoxyd-verbindung verhält sich also ganz indifferent gegen den elektrischen Strom.

Cuprisulfat-stickoxyd in wässriger Lösung.

Ich sättigte eine konzentrierte wässrige Lösung von Cuprisulfat mit Stickoxyd. Die anfängliche blaue Lösung wurde viel grüner. Die mit Stickoxyd gesättigte Lösung wurde mit einer sehr verdünnten Schwefelsäurelösung überschichtet und elektrolysiert. Die Stickoxydschicht war blaugrün. Bei der Stromdurchleitung schied sich Kupfer in grosser Menge an der Kathode aus. Zwischen der Kathode und der grünen Lösung blieb die Flüssigkeit farblos. An der Anodenseite bildete sich eine blaue Schicht über der grünen (circa 0,5 cm breit). Diese blaue Zone entsteht also wahrscheinlich durch die Stickoxydkupferion, eventuell durch die Anhäufung von SO_4 (mit dem Strom gewandert). Bei Stromumkehr erschien die blaue Schicht wieder auf der positiven Seite und verschwand allmählich auf der negativen Seite. Eine Bewegung der Schichten war aber nicht zu sehen. Die Oberflächen der grünen Schicht an der einen Seite und der blauen Schicht an der anderen waren gleich hoch. Die blaue Schicht bildete sich aus der grünen stickoxydhaltigen.

Versuche mit den Stickoxydverbindungen von Cuprichlorid und Cupribromid.

Die Lösungen von Cuprichlorid und Cupribromid (beide wasserfrei) in Sprit wurden mit Stickoxyd gesättigt. Ohne weiteres kann man diese Lösungen nicht elektrolysieren, da ihr Widerstand zu gross ist. Um

die Lösungen leitend zu machen, wurden Zusätze von verschiedenen Substanzen gemacht: z. B. von krystallisiertem Chlorcalcium, Harnstoff, Oxalsäure, einer kleinen Menge Wasser. In jedem Fall wurde die Farbe der Lösung zerstört, das heisst, die Stickoxydverbindung wurde zersetzt. Eine andere Schwierigkeit mit Cupribromid liegt darin, dass seine alkoholische Lösung sehr dunkelbraun gefärbt ist. Farbenänderungen wie mit Cuprisulfat-stickoxyd in wässriger Lösung werden deshalb sehr schwer zu erkennen sein. Cuprichlorid in Alkohol ist im Gegenteil nur sehr schwachgrün gefärbt. Die Cuprichloridstickoxydverbindung wäre daher sehr geeignet für diese Versuche, wenn man seine alkoholische Lösung nur leitend machen könnte durch irgend einen Zusatz ohne die Farbe zu zerstören.

Ferrosulfat-stickoxyd in konzentrierter Schwefelsäure.

Als Unterschicht benutzte ich hier die rote Lösung, welche man erhält durch Sättigung einer Ferrosulfatlösung in konzentrierter Schwefelsäure (90%iger) mit Stickoxyd. Dieselbe wurde mit 90%iger Schwefelsäure überschichtet. Beim Stromdurchgang stieg die rote Schicht zur Anode und fiel bei der Kathode. Die Bewegung war in einer Minute ganz deutlich und zweifellos. Bei der Umkehrung des Stroms stieg die rote Schicht wieder zur Anode. Spannung 110 Volt, Stromstärke 0,3 Ampere. Die rote Lösung enthält also ein komplexes stickoxydhaltiges Ferroanion.

Ferrosulfat-stickoxyd in Wasser.

50 ccm einer zwanzigstelnormalen Ferroammonsulfatlösung in Wasser wurde mit Stickoxyd gesättigt

und die so erhaltene braune Flüssigkeit mit einer sehr verdünnten Schwefelsäurelösung (1 ccm verdünnte H_2SO_4 in 1 Liter Wasser) überschichtet. Beim Stromdurchgang bildete sich langsam an der Kathode ein brauner Ring. Zwischen diesem Ring und der Oberfläche der Ferrostickoxydlösung blieb die verdünnte Säurelösung ganz klar und farblos. Die braune Ferrostickoxydschicht stieg zu der Kathode und fiel bei der Anode. Bei der Umkehrung des Stroms stieg die braune Schicht wieder zu der Kathode. Es bildete sich auch, wie vorher ein brauner Ring an der Kathode. An der Anode wurde die vorher gebildete Schicht oxydiert und es bildeten sich basische Eisenniederschläge. Die Lösung enthält also ein komplexes stickoxydhaltiges Ferrokation.

Ferrochlorid - stickoxyd in Alkohol.

Als Stickoxydsalz benutzte ich hier die tiefgrüne Lösung, welche man erhält durch Sättigung einer Lösung von 0,2 g Eisenchlorür in 50 ccm Alkohol. 5 g krystallisiertes Chlorcalcium wurden in dieser Lösung gelöst, um dieselbe leitend zu machen. Ich überschichtete die grüne Lösung mit Sprit (96%igem Alkohol), welcher 5 g krystallisiertes Chlorcalcium auf 50 ccm enthielt. Bei Stromdurchgang hob sich die grüne Lösung zur Anode und fiel bei der Kathode. Bei der Stromkehrung wanderte die grüne Lösung wieder zur Anode. Die Lösung enthält ein komplexes stickoxydhaltiges Ferroanion.

Ferrochlorid-stickoxyd in Wasser.

Als Unterschicht benutzte ich die grünbraune, mit Stickoxyd gesättigte Lösung von 0,2 g Eisenchlorür in 100 ccm Wasser; als Oberschicht eine sehr

verdünnte Salzsäurelösung (ein Tropfen verdünnte Salzsäure auf 250 ccm Wasser). Bei Stromdurchleitung schob sich die grünbraune Schicht zur Kathode und fiel bei der Anode. Es bildete sich hier, gerade wie bei der Ferrosulfat-stickoxydverbindung in Wasser, ein brauner Ring an der Kathode. Bei Umkehrung des Stroms verhielt sich die Stickoxydlösung gerade wie vorher, d. h. die grünbraune Schicht stieg zur Kathode. Die Lösung enthält also ein komplexes stickoxydhaltiges Ferrokation.

Ferrochlorid-stickoxyd in konzentrierter Salzsäure.

0,2 g Eisenchlorür in 30 ccm rauchender Salzsäure (38 %iger) gelöst wurde mit Stickoxyd gesättigt und die so erhaltene tiefgrüne Lösung mit 34 %iger Salzsäure überschichtet. Da diese Lösungen eine ziemlich grosse Leitfähigkeit haben, benutzte ich einen sehr grossen Widerstand im Stromkreis um Störungen durch Wärmewirkungen usw. zu vermeiden. Die angewendete Spannung war 56 Volt und der Strom 0,1 Ampere. Beim Stromdurchgang schien die grüne Schicht zur Anode zu gehen, aber es lässt sich mit absoluter Sicherheit nicht sagen. Bei der Umkehrung des Stroms war alles wieder unbestimmt.

Zusammenfassung.

Stickoxyd-verbindung von	Lösungsmittel	Farbe der Lösung	Verhalten beim Stromdurchgang	**Resultate** Die Lösung enthält ein
Ferrosulfat	konz. Schwefelsäure	tief rot	Rot steigt zur Anode	komplexes NO haltiges Ferroanion
Ferroammonsulfat	Wasser	tief braun	braun „ „ Kathode	„ „ „ Ferrokation
Eisenchlorür	Alkohol	tief grün	grün „ „ Anode	„ „ „ Ferroanion
„	Wasser	grünbraun	grünbr. „ „ Kathode	„ „ „ Ferrokation
„	rauchende Salzsäure	tief grün	grün „ „ Anode	Versuch zweifelhaft
Cuprisulfat	konz. H_2SO_4	tief purpur	Indifferent	Die Lösung ist nicht ionisiert
„	Wasser	grün	Indifferent (näheres im Text)	

Über Kohlenoxyd- und Stickoxyd bindende Eisensalze.

Das für die folgende Versuche benötigte Material stellte ich nach der Angabe von Hofmann[1]) dar, wobei ich jedoch zur Verbesserung der Ausbeute die Darstellung etwas abänderte. Ich verfuhr in folgender Weise. 30 g gepulvertes Nitroprussidnatrium wurden in einer Erlenmeyerflasche mit 120 ccm destilliertem Wasser übergossen und das Gefäss in eine Eis- und Kochsalzmischung gebracht; dann wurde ein mässig-rascher Ammoniakstrom eingeleitet und die Temperatur zwischen 0° C und 10° C gehalten; in keinem Fall darf sie 10° C übersteigen. Der Versuch wurde solange fortgesetzt, bis keine Absorption bei 0° C mehr stattfand. Dann bedeckte ich das Gefäss ganz lose, so dass Luftzutritt zwar ausgeschlossen war, aber doch die Gase entweichen konnten, und liess es bei Zimmertemperatur fünf Stunden stehen. Darauf goss ich die braune Flüssigkeit unter gleichzeitigem schnellen Umrühren, in verdünnten Alkohol (9 Volumen Sprit auf 1 Volumen Wasser). Ich erhielt hierauf einen schönen gelben kristallinischen Niederschlag, den ich schnell filtrierte und mit der obengenannten Alkoholmischung gut auswusch.

Der Niederschlag wurde dann in möglichst wenig eiskaltem Wasser gelöst und wieder mit der gleichen Alkoholmischung ausgefällt. Hiernach filtrierte ich die Substanz, wusch sie gut aus (schliesslich mit gewöhnlichem Alkohol) und brachte sie schliesslich auf Ton über Chlorcalcium in einen Exsiccator, wo ich sie bis zur Gewichtskonstanz trocknete. Ausbeute

[1]) Zeit. für Anorg. Chemie **10**, 264.

30 g reine Substanz. In einem zweiten Versuch erhielt ich 18 g aus 18 g Nitroprussidnatrium. Meine Bereitung unterscheidet sich also von der Hofmanns in Folgendem. Hofmann lässt sich seine Substanz aus der Mutterlauge auskrystallisieren, ich fälle die Substanz mit Alkohol aus. Bezüglich der Ausbeute ist zu bemerken, dass die Hofmannsche Substanz die Formel

$$Fe(CN)_5 . NH_3 . Na_3 . 6\ H_2O \text{ hat, d. h.}$$
$$3\ Na_2 Fe(CN)_5 . NO . 2\ H_2O \text{ geben nur}$$
$$2\ Na_3 Fe(CN)_5 . NH_3 . 6\ H_2O \text{ oder } 30 \text{ g}$$

Nitroprussidnatrium können nur 25 g der zweiten Substanz geben. Hiernach, wie auch im Natriumgehalt (vergleiche unten), weicht mein Produkt von dem Hofmanns ab. Hofmann hat allerdings sein Produkt nach einstündigem Stehen auf porösem Ton zur Analyse gebracht. Dagegen zeigte meine Substanz dieselben qualitativen Reaktionen, wie Hofmann für seine Substanz fand.

Diese Substanz ist in Wasser leicht löslich. Die so erhaltene gelbe Lösung zersetzt sich beim Erwärmen unter Abscheidung von Eisenhydroxyd und Ammoniakentwicklung. Diese Zersetzung tritt erst bei 80° C ein. Eine Lösung wurde auf 75° C 10 Minuten lang ohne Trübung erhitzt. Die Substanz enthält kein Nitrit, doch aber die Mutterlauge, aus welcher die Substanz erst gefällt wurde; beim Erhitzen mit Hydroxylamin und Natronlauge entsteht nach vorübergehendem Gelbrot eine intensiv blaustichichrote Lösung. Die Substanz gibt mit Ferrichlorid einen tief grünblauen Niederschlag. Mit Chlorkalk und verdünnter Schwefel- oder Essigsäure bildet sich eine intensiv rotviolette Lösung. Die Substanz lässt sich nicht aus

Wasser umkrystallisieren. Mit Alkalisulfid gibt sie gar keine Farbenänderung und ist deshalb frei von Nitroprussidnatrium. In einem Präparat erhielt ich die Substanz schön krystallisiert als gelbe Blättchen, aber im allgemeinen bekam ich sie in Form von gebrochenen Krystallen. Andere Eigenschaften sind später erwähnt.

Analyse. Die Substanz ist ziemlich hygroskopisch und muss deshalb in einem verschlossenen Fläschchen gewogen werden. Nach längerem Stehen an der Luft hat sie ganz trockenes Aussehen, d. h. sie zerfliesst nicht.

Eine gewogene Menge Substanz erhitzte ich mit 5 ccm konzentrierter Schwefelsäure in einer Platinschale, bis die komplexe Verbindung vollständig zersetzt wurde. Das Eisen wurde dann, in der üblichen Weise nach Oxydation, mit Ammoniak gefällt und als Oxyd bestimmt. Das Natrium bestimmte ich gleichzeitig in dem Filtrat.

I. 0,4078 g gaben 0,1078 g Fe_2O_3 und 0,1914 g Na_2SO_4 entsprechend 18,48 % Eisen und 15,19 % Natrium.

II. 0,3309 g gaben 0,0870 g Fe_2O_3 und 0,1560 g Na_2SO_4 entsprechend 18,40 % Eisen und 15,27 % Natrium.

	Berechnet aus	
	$Na_2\{Fe(CN)_5 . NH_3 .\} . 3\,H_2O$	$\begin{matrix}Na_2\\NH_4\end{matrix}\{Fe(CN)_5 . NH_3\} 2\,H_2O$
Fe	18,45	18,45
Na	15,19	15,19

	Gefunden	
Fe	18,48	18,40
Na	15,19	15,27

Die gefundenen Werte würden einer Formel

$$Na_2\left\{Fe(CN)_5 . NH_3\right\} . 3\ H_2O$$

ebenso wie

$$\begin{matrix}Na_2\\NH_4\end{matrix}\left\{Fe(CN)_5 . NH_3\right\} . 2\ H_2O$$

entsprechen, da die Werte für Eisen und Natrium für beide Formeln gleich sind. Es gelang mir nicht, über dieses zu entscheiden, weil ich über den Stickstoffgehalt nicht ins Klare kommen konnte. Auffallender Weise konnte ich das der Hofmannschen Formel entsprechende Atomverhältnis von Eisen und Natrium, d. h. 1 : 3 niemals beobachten, sondern stets nur ein Atomverhältnis von 1 : 2.

Einwirkung von Kohlenoxyd auf Ferropentacyanmonammin.

Lässt man Kohlenoxyd auf die wässrige Lösung des Ferropentacyanmonammins einwirken, so wird, wie sich schon durch einen qualitativen Versuch erkennen lässt, das Kohlenoxyd zwar langsam aber deutlich absorbiert. Um die Quantität des Kohlenoxyds, d. h. vor allem zunächst das Verhältnis zwischen gebundenem Kohlenoxyd und Eisen zu bestimmen, habe ich unter manigfachen Variationen der Versuchsbedingungen gemessen, wie viel Kohlenoxyd von einer gewogenen Menge Substanz gebunden wird. Die Versuchsanordnung war die gleiche wie die von Manchot und Huttner[1]) angewandte. Zu diesen Versuchen diente eine Substanz, welche nach der Methode von Hofmann bereitet wurde und nachdem sie über Chlorcalcium bis auf Gewichtskonstanz getrocknet war, die folgende Eisenmenge enthielt.

[1]) Lieb. Anal. **372**, 154.

0,4672 g gaben 0,1186 g Fe_2O_3 entsprechend 17,73% Fe
0,4532 g „ 0,1148 g „ „ 17,70% Fe
0,8352 g „ 0,2110 g „ „ 17,65% Fe

Mittel 17,70%.

Das Kohlenoxyd wurde aus wasserfreier Ameisensäure durch Einwirkung von konzentrierter Schwefelsäure bereitet.

Versuche mit Kohlenoxyd.

Nr.	Substanz g	Lösungsmittel	Versuchs-temperatur °C	Versuchs-druck mm	gebundenes CO (red.) ccm	gebundenes CO auf 1 Fe Liter	Atome Fe in 1000 ccm
1	0,2566	15 ccm Essigsäure (12,5%)	0	754	12,05	14,8	0,0542
2	0,3128	40 ccm Essigsäure (6,25%)	0	754	9,8	—	0,0248
3	0,2776	40 ccm Wasser	0	754	11,0	12,5	0,0220
4	0,2511	80 ccm Wasser	16,6	754	15,74	19,8	0,00995
5	0,1605	120 ccm Wasser	13,6	753	10,89	21,42	0,00424
6	0,1820	20 ccm Wasser	14,4	752	6,0	—	0,0288
7	0,1767	150 ccm Wasser	21,2	752	12,50	22,43	0,00373
8	0,1695	Äquivalente Essigsäure in 159 ccm Wasser	21,0	752	12,02	22,39	0,00338
9	0,1805	Äquivalente Essigsäure in 90 ccm Wasser	21,2	752	12,78	22,33	0,00636
10	0,1654	Äquivalente Essigsäure in 29 ccm Wasser	21,1	752	11,74	22,43	0,0181
11	0,1711	20 ccm Wasser	21,0	752	11,10	—	0,0271
12	0,1955	Äquivalente Essigsäure in 30 ccm Alkohol	20,2	—	8,7	—	0,0207
13	0,1564	20 ccm Ammoniak (N × 0,2)	15,8	750	keine	—	0,0248
14	0,3140	Äquivalente Essigsäure in 30 ccm Wasser	15,7	750	22.36	22,50	0,0332

Bemerkungen:

Nr. 1 war in 3 Stunden nicht beendet und wurde dann abgebrochen.

Nr. 2 wurde ebenfalls abgebrochen weil es sehr langsam ging.

Nr. 3 desgleichen. In der über der Flüssigkeit stehenden Atmosphäre wurde Ammoniak nachgewiesen.

Nr. 4 ging erheblich rascher als Nr. 1—3, (in 10 Min. bereits 10 ccm). Die Lösung wurde beinahe farblos mit einem schwachen blauen Schein.

Nr. 5. In 50 Minuten fast beendet. Die Lösung war fast farblos.

Nr. 6. Abgebrochen weil es sehr langsam ging.

Nr. 7. In 15 Min. beendet — Lösung fast farblos.

Nr. 8. In 10 Min. beendet — Lösung sehr schwach blau.

Nr. 9. In 8 Min. beendet — Lösung sehr schwach grünlich.

Nr. 10. In 10 Min. beendet — Lösung hell blau gefärbt.

Nr. 11. Desgleichen wie Versuch Nr. 6. In der über der Flüssigkeit stehenden Atmosphäre wurde Ammoniak nachgewiesen.

Nr. 12. Absorption sehr langsam. Die Substanz löste sich nur sehr langsam auf. Abgebrochen nach 40 Minuten.

Nr. 13. Keine Absorption in 2 Tagen.

Nr. 14. In 30 Minuten beendet.

Bei der näheren Untersuchung hat es sich gezeigt, dass die Bindung des Kohlenoxydes nicht unter allen Bedingungen gleich verläuft, sondern dass die Reaktion von verschiedenen Bedingungen abhängig ist. In erster Linie ergab sich ein Einfluss der Konzentration des Amminsalzes. Die Versuche Nr. 3,

4, 5, 6, 7, 11 zeigen, dass mit abnehmender Eisenkonzentration die Absorption viel schneller erfolgt und viel weiter vorschreitet. Schon bei einem qualitativen Versuch hatte es sich gezeigt, dass das in dem Absorptionsgefäss nach dem Versuch übrig bleibende Gas stark ammoniakhaltig war. Dies beruht darauf, dass Ammoniak durch Kohlenoxyd verdrängt wird, dass das Ammoniak locker gebunden ist und der zu Ammoniak führende Zerfall durch Verdünnung begünstigt wird. Dass das Ammoniak locker gebunden ist, lässt sich durch den folgenden Versuch zeigen. 0,5 g Amminsalz wurden in wenig Wasser gelöst und ein Wasserstoffstrom durchgeleitet. Das entweichende Gas enthielt Ammoniak, aber nach 9 Stunden war doch noch Ammoniak vorhanden. Es wurde zweckmässig gefunden, dieses Ammoniak durch Zusatz von einem oder anderthalb Äquivalenten Essigsäure zu binden. Mit zunehmender Säurestärke wird die Bindung immer weniger. In einer Ammoniak-Lösung findet gar keine Absorption statt. In Alkohol ist die Bindung viel langsamer, was sich daraus erklärt, dass die Substanz selbst in Alkohol unlöslich ist. Die Bindung geht viel besser bei 20° C als bei 0° C vor sich. Die besten Bedingungen sind in Versuch Nr. 10 angegeben.

Versuche um die Kohlenoxydverbindung im festen Zustand zu bereiten.

Durch Hin- und Herleiten von Kohlenoxyd durch eine wässrige Lösung des Ferropentacyanmonammins und Absorption des verdrängten Ammoniaks, war es doch nicht möglich, in einer Woche alles Ammoniak abzuspalten. Die Niederschläge, welche diese Kohlenoxydverbindung mit Kupferacetat und Ferrichlorid

gibt, waren immer sehr schlecht zu filtrieren. 1 g des Amminsalzes wurde mit der äquivalenten Menge Essigsäure in möglichst wenig Wasser mit Kohlenoxyd gesättigt. Das Lösungsmittel wurde dann im Vacuum über konzentrierter Schwefelsäure abgedampft. Nach einer Woche war alle Flüssigkeit verschwunden und es blieb ein fester grüner Rückstand, welcher die Eigenschaften der Kohlenoxydverbindung hatte, nämlich: Er war in Wasser sehr leicht mit grüner Färbung löslich. Mit Ferrichlorid gab er eine tief purpurne Fällung, welche durch Alkali zerstört wurde; mit Ferrosulfat eine weisse Fällung, welche mit Essigsäure oder Salzsäure sofort ultramarinblau wurde. Die wässrige Lösung reagierte mit Ammoniak derart, dass eine langsame Farbenänderung — grün in gelborange stattfand, ohne indessen eine Gasentwicklung oder Absorption hervorzurufen. Die Farbenänderung fand beim Erwärmen sofort statt. Die Volumänderungen wurden quantitativ mittels einer Gasbürette beobachtet.

Die Eigenschaften dieser Kohlenoxydverbindung waren denen eines Ferropentacyancarbonylsalzes, welches von einer Cyanfabrik zur Verfügung gestellt wurde, sehr ähnlich. Die zwei Substanzen unterschieden sich nur in einer Reaktion. Neutrale Lösungen beider geben mit Ferrosulfat einen weissen bis bläulichen Niederschlag. Die Fällung von meiner Verbindung wird sofort ultramarinblau mit verdünnter Essig- oder Salzsäure; die andere jedoch nur sehr langsam. Wenn man die Lösungen der beiden Substanzen zuerst ansäuert und dann Ferrosulfat zugibt, so erhält man mit meiner Verbindung eine ultramarinblaue Fällung und mit dem technischen Präparat eine weisse Fällung. Der Unterschied besteht darin, dass

meine Verbindung eine geringe Oxydation oder Zersetzung erlitten hat, sonst sind die Verbindungen von demselben Typus. Dieser Schluss wurde durch einige Versuche mit dem technischen Präparat bestätigt. Eine wässrige Lösung desselben wurde erstens mit Sauerstoff gut geschüttelt, zweitens mit Essigsäure angesäuert und dann mit Sauerstoff geschüttelt, drittens wurde die Lösung gekocht aber ohne jedoch ihr Verhalten gegen Ferrosulfat zu ändern. Die wässrige Lösung wurde auch mit einem Tropfen 3 % Wasserstoffsuperoxyd behandelt, zum Siedepunkt erhitzt, gekühlt und dann mit Ferrosulfat versetzt. Sie gab dann eine weisse Fällung, welche mit Säure sofort ultramarinblau wurde. Meine Kohlenoxydverbindung und das technische Präparat stehen sich also sehr nahe. Um sicher zu gehen, wurde das letztere analysiert. Es wurde zunächst in einem Toluolbad auf 107° C erhitzt und dann in vacuo über konzentrierter Schwefelsäure gebracht. Dieses Verfahren wurde so lange fortgesetzt bis die Substanz gewichtskonstant war.

Das Eisen wurde gerade so bestimmt, wie es bei der Analyse des Ferropentacyanmonammins bereits beschrieben ist. Das Filtrat enthält Calcium- und Kaliumsulfat, welche wie gewöhnlich bestimmt waren; d. h. Calcium als Oxalat bezw. Oxyd und Kalium als Sulfat. Die Stickstoffbestimmung geschah nach der Duma'schen Methode, die des Wasserstoffes durch Verbrennung mit Kupferoxyd.

I. 0,4026 g gaben	0,1030 g	Fe_2O_3	entspr.	17,90 %	Fe
	0,0727 g	CaO	„	12,90 %	Ca
und	0,1121 g	K_2SO_4	„	12,51 %	K
0,5066 g gaben	0,1310 g	Fe_2O_3	entspr.	18,08 %	Fe
	0,0910 g	CaO	„	12,84 %	Ca
	0,1409 g	K_2SO_4	„	12,48 %	K

0,1460 g gaben 28,4 ccm Stickstoff bei 18,0° C u. 742 mm entsprechend 22,24 % Stickstoff

0,1682 g gaben 32,8 ccm Stickstoff bei 20,0° C u. 744,7 mm entsprechend 22,20 % Stickstoff

0,1884 g gaben 0,0166 g H_2O entspr. 0,99 % H

0,3153 g gaben 0,0204 g H_2O entspr. 0,72 % H.

	Gefunden:			Berechnet aus:	
	I	II	Mittel	$K_1Ca\,Fe(CN)_6 . CO . H_2O$	$K . Ca\,Fe(CN)_5 . CO . 1^1/_2 H_2O$
K	12,50	12,48	12,49	12,54	12,27
Ca	12,90	12,84	12,87	12,89	12,55
Fe	17,90	18,06	17,99	17,95	17,45
N	22,24	22,26	22,25	22,52	21,88
H	0,99	0,72	0,85	0,64	0,95

Die Formel ist also $KCa\left\{ Fe(CN)_5 . CO \right\} H_2O$.

Es war unmöglich, diese Substanz gegen Permanganat zu titrieren, da der Endpunkt sehr schwer zu erkennen war.

Versuche, ähnliche Kohlenoxydverbindungen aus Eisenchlorür, Cyankalium und Kohlenoxyd zu bereiten, gaben keine bestimmten Resultate. 0,25 g Eisenchlorür wurden in 20 ccm Alkohol gelöst und die Lösung mit Kohlenoxyd gesättigt. Dann fügte ich 0,7 g Cyankali hinzu, das ich in 5 ccm Wasser gelöst hatte; d. h. auf ein $FeCl_2$ treffen 5 KCN. Es bildete sich sofort ein roter Niederschlag, wobei keine weitere Absorption stattfand. Mit einem Überschuss von Cyankali erhielt man das gleiche Resultat. Den Niederschlag untersuchte ich weiter, aber konnte nichts Bestimmtes finden.

Einwirkung von Stickoxyd auf Ferropentacyanmonammin.

Wie bei dem vorstehenden Kohlenoxyd, so wird auch Stickoxyd von einer wässrigen Lösung des Ferropentacyanmonammins absorbiert. Die Versuchsanordnung war die gleiche, wie ich sie für die Kohlenoxydversuche anwandte. Was die Aufnahmefähigkeit der Lösungen des Amminsalzes für Stickoxyd anlangt, so ergaben sich bei der qualitativen Prüfung im ganzen analoge Verhältnisse wie bei den Versuchen mit Kohlenoxyd. Auch hier zeigt sich die Aufnahmefähigkeit der Substanz für das Gas sehr abhängig von der Verdünnung. 0,5 g Amminsalz in 15 ccm Wasser gelöst absorbierten bei 18° C 8,3 ccm Stickoxyd. Die anfängliche gelbe Lösung wurde dunkelbraungrün. Die Atmosphäre in dem Absorptionsgefäss enthielt viel Ammoniak. Ferner wurden 0,2707 g Amminsalz in 30 ccm Wasser bei 0° C gelöst. Die Lösung absorbierte Stickoxyd nur sehr langsam, d. h. 7,5 ccm in einer Stunde. Nach zwei Tagen war die Absorption 22,2 ccm und die Atmosphäre des Absorptionsgefässes enthielt sehr viel Ammoniak. Die Lösung war rotbraun gefärbt, aber es schien der trüben Farbe nach, Zersetzung eingetreten zu sein. Ohne Säure geht also die Bindung des Stickoxydes nur ausserordentlich langsam vor sich. Es ist jedoch nicht gleichgültig, ob man eine starke oder schwache Säure zur Anwendung bringt. Als 0,5 g Amminsalz in 7,5 ccm Wasser + 7,5 ccm verdünnter Schwefelsäure (20 %) gelöst wurden, absorbierte die entstandene grüne Lösung gar kein Stickoxyd. Dagegen absorbierten 0,5 g Amminsalz in 15 ccm Essigsäure (12,5 %) gelöst 12 ccm Stickoxyd bei 17,5° C ziemlich schnell. Die gelbe Lösung wurde schwarzbraun. Verdünnte

Natronlauge als Lösungsmittel gab eine gelbe Lösung, welche kein Stickoxyd absorbierte.

Quantitative Versuche.

Für die folgenden Versuche habe ich Präparate von zwei verschiedenen Darstellungen angewandt. Die Substanzen wurden auf Eisen analysiert und die absorbierte Gasmenge auf ein Atom Eisen berechnet.

I. 0,4672 g gaben 0,1186 g Fe_2O_3 entspr. 17,73 % Fe
0,4532 g „ 0,1148 g „ „ 17,70 % „
0,8342 g „ 0,2110 g „ „ 17,66 % „
Mittel 17,70 %.

II. 0,4715 g gaben 0,1244 g Fe_2O_3 entspr. 18,43 % Fe
0,4756 g „ 0,1260 g „ „ 18,51 % „
Mittel 18,47 %.

Versuche mit Stickoxyd.

Nr.	Substanz g	Lösungsmittel	Versuchs-temperatur °C	Versuchs-druck mm	gebundenes NO (red.) ccm	gebundenes NO auf 1 Fe Liter	Atome Fe in 1000 ccm
1	0,2158	15 ccm einer 12 % igen Essigsäure	0	754	14,63	21,50	0,0456
2	0,2252	Äquivalente Essigsäure in 32 ccm Wasser	13,1	758	16,12	22,53	0,0223
3	0,2002	Äquivalente Essigsäure in 30,5 ccm Wasser	13.3	755	14,26	22,20	0,0208
4	0,2010	20 ccm N × 0,2 Ammoniak	13,7	755	3,8	5,6	0,0319
5	0,3602	Äquivalente Essigsäure in 30 ccm Wasser	15,1	754	25,20	22,04	0,0381
6	0,3379	„ „ „ 37 „ „	16,7	754	24,95	22,36	0,0302
7	0,2183	3/2 × „ „ „ 30 „ „	20.2	746	15,93	22,10	0,0240
8	0,2550	3/2 × „ „ „ 30 „ „	14,3	752	18,90	22,44	0,0281

Bemerkungen.

Versuche Nr. 1—5 wurden mit der Substanz ausgeführt, welche 17,70% Fe enthielt, Nr. 6—8 mit der 18,47%igen Substanz. Bei Nr. 1 wurde das Ende nicht erwartet, ebenso bei Nr. 4. Die Absorption in Versuch Nr. 4 war sehr langsam (3,8 ccm in 2 Stunden). Die übrigen Versuche verliefen ziemlich schnell und waren in ca. 15 Minuten beendet.

Zur näheren Charakterisierung der durch Reaktion mit Stickoxyd entstehenden Substanz habe ich zunächst geprüft, ob die Bindung des Stickoxydes umkehrbar ist, ob sich also das Stickoxyd durch ein indifferentes Gas aus der Lösung wieder austreiben lässt. 0,5 g Amminsalz wurden in einer Waschflasche mit einer äquivalenten Menge Essigsäure in 50 ccm Wasser bei 15° C gelöst. Nachdem ich alles mit Wasserstoff gefüllt hatte, leitete ich Stickoxyd ein. Die Lösung färbte sich schwarzbraun. Die Flasche wurde dann wieder mit Wasserstoff gefüllt und die Temperatur auf 32° C erhöht, aber ohne Farbenänderung. Dann wiederholte ich den Versuch mit 0,1 g Substanz und einer äquivalenten Menge Essigsäure in 50 ccm Wasser. Beim Einleiten von Stickoxyd wurde diese Lösung braungrün (die Farbe ist wegen der grösseren Verdünnung heller). Darauf wurde wieder Wasserstoff durchgeleitet und die Temperatur auf 32° C erhöht. Es fand in 30 Minuten keine Farbenänderung statt. Das entweichende Gas wurde durch eine Lösung von Ferrosulfat in konzentrierter Schwefelsäure geleitet, ohne sie zu röten. Hieraus folgt: das Stickoxyd wird durch Wasserstoff nicht wieder ausgetrieben. Ausser durch Wasserstoff versuchte ich auch durch Kohlensäure das ab-

sorbierte Stickoxyd wieder auszutreiben. Hierbei waren 0,35 g Amminsalz in 20 ccm Wasser gelöst und nach Zusatz der äquivalenten Menge Essigsäure mit Stickoxyd gesättigt. Das Gefäss wurde mit einem Azotometer verbunden, Kohlensäure durch die Lösung geleitet, und das austretende Gas in dem Azotometer aufgefangen. Es wurde jedoch von Kalilauge vollständig absorbiert, enthielt also keine Spur von Stickoxyd. Das gleiche war der Fall, als schliesslich, auf 90° C erhitzt wurde, wobei die Substanz sich ganz zersetzte, ohne indessen Stickoxyd zu liefern. Auch durch Zusatz von Ammoniak zu der mit Stickoxyd gesättigten Lösung, indem Ammoniak zu der Stickoxydverbindung in einer Gasbürette zugegeben wurde, gelang es nicht, Stickoxyd auszutreiben. Hierbei änderte sich die Farbe der Lösung (bei 20° C) sehr langsam und wurde schliesslich orangegelb. Volumänderung, d. h. Auftreten von Gas, konnte jedoch nicht beobachtet werden. Die hier entstehende Stickoxydverbindung ist also nicht von der gleichen Art wie die Stickoxydverbindungen der normalen Ferrosalze, da bei letzteren die Bindung des Stickoxydes eine unkennbare Reaktion ist.

Zur weiteren Charakterisierung dieser Stickoxydverbindung seien noch die folgenden Beobachtungen angeführt. Beim Zusammenbringen des Stickoxyds mit einer Lösung des Amminsalzes welche etwas überschüssige Essigsäure enthielt (Versuch Nr. 7 u. 8), (die Lösung reagierte sauer), wird die anfangs gelbe Flüssigkeit braun. Nach Aufnahme von etwa der Hälfte der gesamten absorbierten Menge Stickoxyd war die Farbe tief schwarzgrünbraun geworden und derjenigen der Stickoxydverbindungen normaler Ferrosalze sehr ähnlich. Nach mehrstündigem Stehen war

die Farbe etwas heller, nämlich mehr rötlichbraun geworden. Sie erinnert dann etwas mehr an die Farbe einer Nitroprussidnatriumlösung (von gleicher Konzentration und gleichem Essigsäuregehalt). Bei anderen Versuchen wo zu wenig Essigsäure angewandt worden war, so dass die Lösung nach der Stickoxydaufnahme noch etwas alkalisch reagierte, erfolgte die Farbenänderung etwas rascher, wobei die Lösung einen etwas mehr gelbbraunen Ton annahm als im vorhergehenden Fall. In diesen Fällen scheint teilweise Oxydation durch das Stickoxyd eingetreten zu sein. Die braune mit überschüssiger Essigsäure versetzte Lösung gab mit Sauerstoff vermischt sofort eine klare tiefgrüne Lösung ohne Stickoxyd abzuspalten. Sie wurde durch Zusatz von Sodalösung gerade entfärbt, filtriert und an der Luft auf einem Wasserbad eingedampft. Der Rückstand enthielt Nitroprussidnatriumkrystalle, welche unter dem Mikroskop zu erkennen waren, Bei Zutritt von Sauerstoff findet also zweifellos Oxydation unter Bildung von Nitroprussidnatrium statt. Dennoch ist das primäre Produkt der Einwirkung von Stickoxyd, nach seiner Farbe und nach den Fällungsreaktionen, durchaus verschieden von Nitroprussidnatrium, wie die folgende Zusammenstellung zeigt.

Reagenz	Stickoxydverbindung	Nitroprussidnatrium
Ferrichlorid	tief blaue Fällung	keine Fällung
Kupferacetat	purpurviolette Fällung	schwachgrüne Fällung
Bleiacetat	weisse Fällung	keine Fällung
Sauerstoff in die essigsaure Lösung eingeleitet	blaugrüne Lösung	keine Färbung

Die Lösung dieser Stickoyxdverbindung gibt mit Schwefelammonium und Schwefelalkali eine sehr empfindliche Reaktion, welche derjenigen des Nitroprussidnatriums ausserordentlich ähnlich ist. Sie tritt jedoch auch dann ein, wenn man durch eine geeignete Konstruktion der Apparate jeden Luftzutritt ausschliesst, und so kleine Mengen Substanz mit Stickoxyd in Reaktion bringt, dass letztere in wenigen Minuten bereits beendet ist, also wenn man Bedingungen anwendet, bei welchen Oxydation ausgeschlossen ist. Es muss hiernach als wahrscheinlich betrachtet werden, dass das primäre Produkt der Einwirkung von Stickoxyd die dem Nitroprussidnatrinm entsprechende Ferroverbindung ist.

Im Folgenden sind die charakteristischen Fällungsreaktionen der Ammoniakverbindung, der Stickoxydverbindung und der Kohlenoxydverbindung zum Vergleich zusammengestellt.

Reagenz	Ammoniakverbindung	Stickoxydverbindung	Kohlenoxydverbindung
Ferrosulfat	hell grünlichblaue Fällung	schwach gefärbte grünbraune Fällung	weisse Fällung, welche durch verdünnte Säure sofort gebläut wird
Ferrichlorid	tief blaue Fällung	tief blaugrüne Fällung	intensiv purpurne Fällung
Alkalisulfid	keine Fällung	tief purpurrote Lösung	keine Färbung
Kupferacetat	braunviolette Fällung	purpurviolette Fällung	grüne Fällung
Bleiacetat	grüngelbe Fällung	weisse Fällung	weisse Fällung
angesäuertes Jodkalium	keine Spur Jod frei	Jod frei gemacht	kein Jod frei gemacht

Einwirkung von Cyan auf Ferropentacyanmonammin.

Das Cyan wurde durch Einwirkung von Kupfersulfat auf Cyankali bereitet, über einer konzentrierten Kochsalzlösung aufbewahrt und dann direkt benutzt. Ich löste 0,2457 g des Amminsalzes mit einem Äquivalent Essigsäure in 32,5 ccm Wasser und schüttelte die Lösung bei 13,5° C mit Cyan. In den ersten 5 Minuten fand keine Absorption statt, aber nach anderthalb Stunden war die Absorption 18,56 ccm entsprechend 22,85 L. Cyan auf 1 Gramatom Eisen. Die Farbe der Lösung war braungelb und ganz verschieden von der von Lösungen von Ferri- oder Ferrocyankalium von gleicher Eisenkonzentration. Die Absorption ging jedoch immer weiter vor sich, und schliesslich soweit, dass man dieselbe nicht weiter beobachten konnte. Es wurde über 40 ccm Cyan absorbiert. Die Lösung war schmutzig schwarzgrün gefärbt. Wir haben also mit einer sehr komplizierten Reaktion zu tun, jedenfalls nicht mit einer einfachen Bindung von $^1/_2$ oder ein Molekül Cyan per Atom Eisen.

Einwirkung von Aethylen und Acetylen auf Ferropentacyanmonammin.

Das Aethylen wurde aus einer alkoholischen Lösung von Aethylendibromid durch Zersetzung mit verkupfertem Zink bereitet. Das Gas leitete ich dabei durch das folgende System: ein U-Rohr in einer Aceton- und festen Kohlendioxyd-Mischung gekühlt; eine starke Natronlauge; konzentrierte Schwefelsäure Dann wurde es über eine konzentrierte Kochsalzlösung, welche etwas Natronlauge und Oxanthranol enthielt gefangen. Die Versuchsanordnung war im übrigen die gleiche wie bei den Versuchen mit Kohlenoxyd.

0,25 g Amminsalz wurden in 15 ccm Essigsäure (12,5%) bei 0° C mit Aethylen geschüttelt. Die Farbe der Lösung änderte sich nur sehr langsam — von gelb bis goldgelb, aber es fand keine Bindung in $^3/_4$ Stunden statt. In einem zweiten Ansatz löste ich 0,2751 g Amminsalz mit einem Äquivalent Essigsäure in 30 ccm Wasser und schüttelte die Lösung mit Aethylen. Es wurde gar keine Bindung nach einer Stunde beobachtet. Bei längerem Stehen (drei Stunden) zersetzte sich die Lösung, wobei sie grüne Färbung annahm, ohne indes Aethylen zu absorbieren.

Ähnliche Versuche wurden auch mit Acetylen ausgeführt. Eine Lösung von 0,1450 g Amminsalz mit einem Äquivalent Essigsäure in 30 ccm Wasser absorbierte bei 20,7° C gar kein Acetylen in einer Stunde, d. h. Acetylen wird von dieser Verbindung gar nicht absorbiert.

Anwendung des Ferropentacyanmonammins zur Kohlenoxydbestimmung.

Da dieses Amminsalz Kohlenoxyd absorbiert aber nicht Aethylen und Acetylen, könnte man es benutzen, um kohlenoxydhaltige Gase eventuell auch bei Gegenwart von Aethylen und Acetylen auf Kohlenoxyd zu analysieren, was mit Kupferchlorür nicht direkt möglich ist. Das zu den Versuchen angewandte Kohlenoxyd wurde zuerst durch Kupferchlorür analysiert. 25,2 ccm von diesem Gase ergaben bei der Analyse mit Kupferchlorür und Salzsäure 1,6 ccm Rückstand, entsprechend 93,6% Kohlenoxyd. Dann schüttelte ich in einer Gasbürette 51,6 ccm Kohlenoxyd mit 3 g Amminsalz in 20 ccm einer 1,7%igen Essigsäure. Als Sperrflüssigkeit benutzte ich diese Essigsäuremischung. Die Menge der vorhandenen

Essigsäure betrug also viel mehr als ein Äquivalent. Die Absorption vollzog sich langsam; der Endpunkt war deshalb schwer zu erkennen. Doch war die Absorption in 25 Minuten vollendet und es blieben 3,3 ccm eines nicht verbrennbaren Rückstandes übrig, entsprechend obigen 93,6 % Kohlenoxyd. Bei einer Wiederholung mit der gleichen Menge Amminsalz gaben 50,0 ccm Kohlenoxyd 3,2 ccm Rückstand entsprechend 93,6 % Kohlenoxyd. Störend ist hierbei die Langsamkeit der Kohlenoxydaufnahme, in Folge deren die Anwendbarkeit dieses Salzes der des Kupferchlorürs bedeutend nachsteht. Auch durch Anwendung eines grossen Überschusses des Amminsalzes (10 g auf 30 ccm Kohlenoxyd) konnte ich keine erhebliche Verbesserung nach dieser Richtung erzielen.

Einwirkung von Sauerstoff auf Ferropentacyanmonammin.

Lässt man Sauerstoff auf die wässerige Lösung des Amminsalzes einwirken, so wird, wie durch einen qualitativen Versuch sich erkennen lässt, der Sauerstoff langsam absorbiert. 0,5 g Amminsalz in 15 ccm einer 12,5 %igen Essigsäure bei 17,5° C gelöst, absorbierten 6,0 ccm Sauerstoff in 5 Minuten; die Farbe wurde tief schwarzbraun. Man kann eine ganz ähnliche Färbung direkt bekommen durch Einwirkung von Essigsäure und Wasserstoffsuperoxyd auf eine Lösung des Amminsalzes in Wasser. Die braune Lösung wurde durch Natronlauge und schwefligsaures Natrium oder Natronlauge und hydroschwefligsaures Natrium entfärbt. Mit Natronlauge allein trat keine Farbenänderung ein. Sie machte aus angesäuertem Jodkalium Jod frei. Nachdem sie 24 Stunden an der Luft gestanden hatte gab die braune Lösung

bei Verdünnung mit Wasser eine tief blaupurpurne Farbe. Die Sauerstoffbindung wurde dann mit Hilfe einer Gasbürette genau verfolgt. Die Versuchsanordnung war hierbei die gleiche wie bei den Kohlenoxydversuchen. Das zu den folgenden Versuchen angewandte Amminsalz enthielt 18,47 % Eisen. Die Bindung des Sauerstoffes ging sehr langsam vor sich, selbst dann, wenn ein Äquivalent Essigsäure vorhanden war und bei Temperaturen von 13°—25° C. Ich stellte eine Lösung von 0,2185 g Amminsalz mit anderthalb äquivalenten Essigsäure in 30 ccm Wasser dar. Diese absorbierte 4,12 ccm Sauerstoff bei 23° C, entsprechend 5,7 L. auf ein Atom Eisen; 0,2446 g Amminsalz, in 20 ccm Essigsäure (6,25 %) gelöst, absorbierten 4,21 ccm (red.) Sauerstoff bei 21,5° C entsprechend 5,21 L. auf 1 Atom Eisen. Die mit Sauerstoff gesättigte Lösung war tief rötlich oder violett gefärbt. Sie gab mit Ferrosulfat eine blaue Fällung, mit Ferrichlorid keine Fällung und mit Silbernitrat eine braune Fällung. Aus angesäuertem Jodkalium machte sie Jod frei. Die gebundene Menge Sauerstoff betrug also 1 Äquivalent. Sie entsprach somit der Überführung des Ferroeisens in die Ferristufe.

Analoges ergab sich bei der Oxydation mit Permanganat. Eine mit Schwefelsäure angesäuerte Permanganatlösung wurde durch eine wässrige Lösung des Amminsalzes beinahe entfärbt, d. h. die Farbe ist sehr schwachgrün bei verdünnten Lösungen. 0,1929 g Substanz verbrauchten 5,9 ccm Permanganat (Faktor N × 0,0980) entsprechend 7,24 g Sauerstoff auf 1 Gramatom Eisen. 0,1890 g verbrauchten 5,8 ccm Permanganat entsprechend 7,27 g Sauerstoff auf 1 Atom Eisen. Die so erhaltene Lösung gab mit Ferrichlorid keine Fällung, mit Ferrosulfat eine tiefblaue

Fällung. Mit angesäuertem Jodkalium wurde kein Jod frei oder nur allmählich beim Stehen an der Luft.

Das Eisen in dem Ferropentacyanmonamminsalz ist also im Ferrozustand vorhanden, da einem Molekül beinahe 8 g Sauerstoff oder 5,45 Liter Sauerstoff entsprechen.

Lebenslauf.

Ich, Ernest Wyndham Merry, bin zu Wellington Somerset, England am 24. November 1889 als Sohn des protestantischen Berufsmanns Reginald Merry und seiner Ehefrau Ellen Merry (geborene Holley) geboren. Im Jahre 1899 siedelten meine Eltern nach Leeds über, wo ich die Schulen „the Southern Higher Grade School“ und „the Cockburn High School“ besuchte. Im Jahre 1906 absolvierte ich den Schulkursus A, besuchte dann, nachdem ich das notwendige Eintrittsexamen (Matriculation Examination) bestanden hatte, die Universität zu Sheffield, England.

Hier studierte ich Chemie, Physik und Mathematik. Ich hörte die Vorlesungen der Herren Professor Wynne und Doktor Jurner in anorganischer, organischer und physikalischer Chemie; die Vorlesungen von Professor Leahy in Mathematik und die Vorlesungen von Professor Hicks in Physik.

Im Jahre 1909 habe ich an der genannten Universität den Grad eines B Sc. (Baccalaureus Scientiae) mit Ehren in physikalischer Chemie, mit der Note I in Chemie erworben. Während der Zeit 1909–1910 habe ich gemeinschaftlich mit Herrn Doktor Jurner an der Universität Sheffield gearbeitet. Die Resultate unserer Untersuchungen sind in einer Abhandlung

des „Transactions of the Chemical Society of London“ unter dem Titel „The Molecular Complexity, in the liquid state of tervalent Nitrogen compounds“ veröffentlicht.

Im Wintersemester 1910—1911 bezog ich die Universität zu Würzburg, wo ich 4 Semester studierte und die Vorlesungen der Herren Professoren Buchner, Manchot, Wien und Rost hörte und an dem physikalischen Praktikum des Herrn Professor Wien teilnahm.

In derselben Zeit habe ich die wissenschaftliche Arbeit „Zur Kenntnis der Stickoxyd- und Kohlenoxydverbindungen von Eisen- und Kupfersalzen“ auf Veranlassung von Herrn Prof. Dr. Manchot ausgeführt.

Die mündliche Prüfung fand am 11. November 1912 statt.